

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

BACHARELADO EM QUÍMICA



DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS À
BASE DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)/POLIETILENO (PE) E
CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO_3) NANOPARTÍCULA PARA
APLICAÇÃO NO SETOR DE EMBALAGENS PLÁSTICAS

Por Amanda Gerhardt de Oliveira

DRE 111496168

Rio de Janeiro - RJ

2014

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE POLI(ÁCIDO
LÁTICO) (PLA)/POLIETILENO (PE) E CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO_3)
NANOPARTÍCULA PARA APLICAÇÃO NO SETOR DE EMBALAGENS PLÁSTICAS

Amanda Gerhardt de Oliveira
DRE 111496168

Projeto Final de Curso apresentado ao Instituto de
Química da Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos para conclusão
do curso de Bacharel em Química, sob orientação
da Prof^a. Viviane Gomes Teixeira e Prof^a Ana
Lúcia Nazareth da Silva.

Rio de Janeiro - RJ

Agosto de 2014

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE POLI(ÁCIDO
LÁTICO) (PLA)/POLIETILENO (PE) E CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO_3)
NANOPARTÍCULA PARA APLICAÇÃO NO SETOR DE EMBALAGENS PLÁSTICAS

Amanda Gerhardt de Oliveira

Projeto Final de Curso apresentado ao Instituto de
Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos para conclusão do curso
de Bacharel em Química.

Aprovado em 25 de Agosto de 2014.

Banca Examinadora

Orientadora Prof^a. Dra. Viviane Gomes Teixeira
Instituto de Química – IQ/UFRJ

Coorientadora Prof^a. Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Dra. Viviane Alves Escócio
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Prof^a. Dra. Fernanda Veronesi Marinho Pontes
Instituto de Química – IQ/UFRJ

Rio de Janeiro - RJ

Agosto de 2014

Dedico este trabalho aos meus pais, que renunciaram tantas realizações pessoais durante toda a vida para que eu pudesse obter as melhores oportunidades de estudo, conhecimento e trabalho.

Ao meu sobrinho Gustavo, que, embora ainda não tenha nascido, tornou meu ano de 2014 bem mais leve e doce!

AGRADECIMENTOS

Escrever essa pequena parte do trabalho talvez seja uma das mais difíceis, pois nos leva a pensar e relembrar os fatos que ocorreram nesse período que se passou. Acabamos recordando as dificuldades e os grandes desafios que enfrentamos, porém os momentos bons juntamente com a alegria da conclusão de mais uma etapa, torna esse momento muito prazeroso.

Durante esse tempo de reflexão, pensando em tantas pessoas que me auxiliaram academicamente e pessoalmente para a realização deste trabalho, brota naturalmente em mim minha gratidão a Deus! Razão do meu viver! Ele já me conhecia antes mesmo de nascer e sabia exatamente cada caminho que eu iria percorrer e cada passo que eu iria dar. Por esse motivo Ele preparou tudo para que eu pudesse chegar até aqui, me sustentando em absolutamente todos os momentos. Obrigada Senhor!

Como parte das providências que Ele tomou a meu favor para amenizar as dificuldades deste caminho que percorri, Ele preparou pessoas especiais que me auxiliaram nessa caminhada dentro da Universidade Federal do Rio de Janeiro e que também merecem minha gratidão.

Sou absolutamente grata aos meus pais, Marisa Gerhardt e Manoel Thomé, que, em meio a tantas adversidades da vida, renunciaram muitos dos seus sonhos para priorizar os meus estudos. Eles acreditaram na minha capacidade e sempre me incentivaram nos momentos mais difíceis. Amo vocês!

Agradeço a minha irmã e amiga Aline Gerhardt, fiel incentivadora e companheira, que sempre dividiu comigo não só o quarto e a mesa de estudos, mas também planos, sonhos, decepções e muitas alegrias. Também ao meu cunhado Márcio Aguiar, que além de sempre estar torcendo e orando por mim, me proporciona caronas salvadoras e de valor inestimável todos os dias, rumo à UFRJ! Mas o maior presente eles irão me dar em dezembro com a chegada do meu sobrinho - Vem Gustavo, que a tia te espera!

Aos meus familiares, tias, tios, primos e primas que sempre estiveram torcendo por mim: obrigada!

Às minhas queridas companheiras de longas noites de estudo, Adriana Clacidio, Mariana Magalhães, Natasha Louzada, Renata Torres e Vanessa Macedo, que me acompanharam durante toda graduação. Sem dúvida, a maior saudade que tenho desta época vem do fato de não tê-las reunidas todos os dias! Em meio a tantas diferenças, broncas, e desentendimentos, Deus nos agraciou com companheirismo e amizade! Tudo seria muito mais difícil sem vocês e, certamente, não teria a mesma graça! Obrigada por tudo!

Falando de amizade verdadeira, como não agradecer às minhas eternas amigas que comigo cursaram a Escola Técnica (CEFETEQ). Seguimos juntas há 13 anos, no convívio diário ou não! Contudo, apesar da distância, sempre me apoiaram, cobraram e incentivaram, compreendendo minha ausência e esquecimentos em tantos momentos. Sempre à disposição com ombros amigos, independente dos problemas particulares, mesmo que nosso contato durante todo o ano fosse apenas por telefone ou Whats App.

Agradeço aos meus amigos de trabalho (PEQ/COPPE/UFRJ), sempre compreensíveis à correria imposta pela minha rotina. Em especial a minha fiel escudeira Priscilla Paulino, presente que Deus me enviou através da COPPE! Companheira de tudo e pra tudo, em todas as horas...até durante sua licença maternidade! Obrigada amiga pela constante disponibilidade e paciência, compreensão com minhas preocupações, necessidades e momentos de tensão ao longo desses 6 anos de convívio diário.

Gostaria ainda de agradecer aos técnicos do Laboratório NERDES (IMA/UFRJ), Amanda Melo e Júlio César, por todo suporte e disponibilidade para me auxiliar nos experimentos! Vocês valem muito!

Por fim, meus últimos agradecimentos são dedicados às minhas orientadoras, professoras Viviane Gomes Teixeira (IQ/UFRJ), Ana Lúcia Nazareth (IMA/UFRJ) e Ana Maria Furtado (IQ/UERJ). Como Deus foi bondoso comigo...colocou em minha vida 3 anjos de uma só vez! Para mim, 3 exemplos de profissionalismo, dedicação e bondade a serem seguidos, que me direcionaram pacientemente em todo este percurso. A realização deste trabalho só foi possível graças a vocês! Obrigada, muito obrigada!

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação.”

Simone de Beauvoir

RESUMO

Os problemas ambientais e econômicos gerados devido ao acúmulo e má disposição dos resíduos plásticos e as questões relacionadas ao esgotamento das fontes de fósseis e seu aumento crescente de preço tem movido a sociedade em busca do uso de matérias primas poliméricas que conciliem o desenvolvimento econômico, social e ambiental, por meio de políticas sustentáveis. Diante de tal necessidade o poli(ácido láctico) (PLA) tem se apresentado como uma boa alternativa para a substituição dos derivados fósseis, sendo biodegradável, compostável, reciclável e apresentando boas propriedades mecânicas e de processamento. Por apresentar ainda outras propriedades satisfatórias como barreira e aderência a tintas, o polímero se torna adequado para aplicação específica no setor de embalagens. Entretanto, o PLA apresenta algumas propriedades que precisam ser melhoradas e limitações a serem contornadas para que seu uso efetivamente ocorra. Tais variações podem ser contornadas por meio do uso de misturas poliméricas ou através de modificações como copolimerização e incorporação de aditivos, como cargas reforçadoras, por exemplo, que irão proporcionar uma melhora nas propriedades em questão. Diante dessa possibilidade, este trabalho traz como proposta a incorporação de PLA a compósitos à base de PEAD/n-CaCO₃ e o estudo das condições ótimas de processamento, o qual deverá produzir materiais com propriedades mecânicas e de barreira adequadas, bem como um maior potencial de biodegradabilidade, sendo portanto uma possível solução para os problemas inicialmente apresentados.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Enantiômeros L-(+) e D-(-) do ácido lático (Adaptado de LIM, L.T., AURAS, R., RUBINO, M.).....	08
Figura 2 – Síntese de PLA a partir do L- e D- ácido lático (Adaptado de GARLOTTA, D. A., 2002).....	09
Figura 3 – Reação de desidratação do etileno (Adaptado de SILVA, W.A.; CAMPOS, V. R., 2013).....	11
Figura 4 – Diagrama de blocos representando as etapas de processo realizadas no estudo.....	18
Figura 5 – Haake Rheomix 600 e representação esquemática da câmara de mistura.....	21
Figura 6 – Micrografias de MET demonstrando a morfologia das partículas da nanocarga usada na obtenção do <i>Masterbatch</i> (PEAD/NPCC-201).....	30
Figura 7 – Espectro de EDS indicando a existência de Titânio (Ti), Silício (Si) e Alumínio (Al) sobre a partícula de NPCC-201).....	30
Figura 8 – Torque em regime constante: (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta.....	33
Figura 9 – Efeito da temperatura, velocidade de mistura e teor de <i>Masterbatch</i> (PEAD/NPCC-201) sobre os valores de torque em regime de estado estacionário.....	33
Figura 10 – Variável torque: dados teóricos <i>versus</i> dados experimentais.....	34
Figura 11 – Energia Mecânica Específica: (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta.....	35
Figura 12 – Efeito da temperatura, velocidade de mistura e teor de <i>Masterbatch</i> (PEAD/NPCC-201) sobre a energia mecânica específica dos compósitos.....	36
Figura 13 – Energia específica: dados teóricos <i>versus</i> dados experimentais.....	36
Figura 14 – Índice de Fluidadez (MFI): (a) Gráfico de Pareto.....	37
Figura 15 – Efeito da temperatura, velocidade de mistura e teor de <i>Masterbatch</i> (PEAD/NPCC-201) sobre o Índice de Fluidadez (MFI).....	38
Figura 16 – Grau de cristalinidade: (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta.....	39
Figura 17 – Efeito da temperatura, velocidade de mistura e teor de <i>Masterbatch</i> (PEAD/NPCC-201) sobre grau de cristalinidade (χ_c).....	39

Figura 18 – Temperatura de Cristalização no resfriamento (Tcc): Gráfico de Pareto.....	40
Figura 19 – Efeito da temperatura e velocidade de mistura sobre a temperatura de cristalização no resfriamento (Tcc).....	41
Figura 20 – Curvas de DSC referentes ao 2º aquecimento dos experimentos da matriz de Planejamento Experimental.....	42
Figura 21 – Curvas de DSC referentes ao resfriamento dos experimentos da matriz de Planejamento Experimental	42
Figura 22 – Comparação entre as Curvas de DSC do Masterbatch puro e do PLA-PEAD/ NPCC- 201.	43
Figura 23 – Espectro de DRX (a) NPCC-201 e (b) PLA (FONTE: MORENO, J.F., 2014)...	45
Figura 24 – Espectro de DRX das diferentes composições analisadas.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Capacidade de substituição dos polímeros fósseis por alguns biopolímeros (BRITO <i>et al.</i> , 2011)	06
Tabela 2 – Propriedades típicas do PLA INGEO 2003D.....	17
Tabela 3 – Níveis fatoriais do Planejamento Fatorial Simples $2n(n=3)$ com ponto central para avaliação dos compósitos PLA/PEAD/n-CaCO ₃	20
Tabela 4 – Matriz de planejamento contendo os níveis fatoriais das variáveis para avaliação dos compósitos PLA/PEAD/NPCC-201.	20
Tabela 5 – Correlação entre os ensaios de caracterização e as matérias primas.....	22
Tabela 6 – Processos térmicos sofridos pelo PLA puro virgem determinados na análise termogravimétrica (TGA)	26
Tabela 7 – Transições térmicas observadas na análise por DSC do PLA puro virgem.....	27
Tabela 8 – Dados das curvas de TGA da nanocarga NPCC-201.....	27
Tabela 9 – Dados de TGA para o <i>Masterbatch</i> (PEAD/NPCC-201).....	28
Tabela 10 – Transições térmicas observadas na análise por DSC do <i>Masterbatch</i> (PEAD/NPCC-201) puro virgem.....	29
Tabela 11 – Matriz de planejamento para os compósitos PLA/PEAD/NPCC- 201.....	31
Tabela 12 – Resultados do ensaio por Termogravimetria dos materiais obtidos no planejamento fatorial.....	44

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	01
II. OBJETIVO	03
2.1. Objetivos específicos	03
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1. Biopolímeros	04
3.2. Blendas ou Misturas Poliméricas	06
3.3. Poli(ácido láctico) PLA	07
3.3.1. Monômero	07
3.3.2. Síntese	08
3.3.3. Propriedades	10
3.3.4. Aplicações e mercado do PLA	10
3.4. Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	11
3.4.1. Monômero	11
3.4.2. Síntese	12
3.4.3. Propriedades	13
3.4.4. Aplicações e mercado do PEAD	13
3.5. Aditivos: Cargas minerais – CaCO ₃	14
3.5.1 Aditivação do PLA	15
IV. MATERIAIS E METODOS	16
4.1. Materiais	16
4.1.1. Matéria Prima	16
4.1.2. Equipamentos	17
4.2. Métodos	18
4.2.1. Preparação das matéria-primas - Quarteamento	19
4.2.2. Planejamento de Experimentos	19
4.2.3. Processamento das amostras	21
4.2.4. Técnicas de caracterização	22
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1. Caracterização das matérias-primas - 1ª Etapa	26
5.1.1. PLA	26
5.1.2. <i>Masterbatch</i> (PEAD/NPCC-201)	27

5.2. Planejamento de Experimentos e Caracterização dos Compósitos – 2ª e 3ª Etapa.....	31
5.2.1 Avaliação dos efeitos dos fatores de processo (ou de entrada) sobre as variáveis de resposta.....	32
5.2.1.1 Torque em regime estacionário.....	32
5.2.1.2 Energia Mecânica Específica (E)	34
5.2.1.3 Índice de Fluidex (MFI).....	36
5.2.1.4 Grau de Cristalinidade (χ_c).....	38
5.2.1.5 Temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}).....	40
5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	44
5.2.3 Análise de Difração de Raio-X.....	45
VI. CONCLUSÕES.....	49
VII. SUGESTÕES	50
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

I. INTRODUÇÃO

As alterações da natureza, os fenômenos e a racionalização de alguns produtos provenientes dela são avaliados atualmente como resposta do ambiente à sobrecarga imposta pelo homem após milhões de anos de exploração dos recursos oferecidos sem a preservação adequada.

Políticas sustentáveis têm sido incentivadas a fim de conscientizar a população quanto ao comprometimento de atender às necessidades do presente sem que a qualidade de vida das gerações futuras seja comprometida, tomando como base os três pilares do desenvolvimento sustentável estabelecidos pela Comissão Mundial do Meio-Ambiente e Desenvolvimento (World Commission on Environment and Development – WCED): desenvolvimento econômico, desenvolvimento social e proteção ambiental (BRITO *et al.*, 2011).

Com o passar dos anos, visando praticidade e economia, os produtos à base de polímeros dominaram o mercado, estando hoje presentes em todos os tipos de setores, o que representou uma evolução para a sociedade moderna. Porém, o consumo exagerado desses produtos traz implicitamente o problema relacionado ao descarte e inutilização desses materiais.

Grande parte desses itens de consumo poliméricos é confeccionada a partir de polímeros de fontes fósseis, como polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli(cloreto de vinila) (PVC) e, devido ao descarte inadequado, completam seu ciclo de vida como resíduos acumulados no meio ambiente ou dispostos em aterros, gerando problemas ambientais consideráveis por não se degradar de forma espontânea e ainda desastres naturais, como mortandade marinha.

Essa produção descontrolada de resíduos poliméricos poderia ser evitada caso programas de reciclagem fossem aplicados de forma eficaz na sociedade, juntamente com planos de conscientização da população, tendo-se o conhecimento que tal medida apresentaria suas vantagens e desvantagens em relação a aspectos tecnológicos e econômicos.

Entretanto, outra possível alternativa para solução dos problemas apresentados é o uso dos polímeros biodegradáveis como matéria prima dos itens de consumo. As grandes vantagens técnicas e econômicas oferecidas por esses materiais têm ampliado as pesquisas e os investimentos, principalmente por parte da indústria, que necessita se adequar as exigências relativas aos impactos ambientais mantendo seu lucro médio.

A possibilidade de substituir os polímeros de fontes fósseis, largamente utilizados como matéria prima em diversos mercados consumidores, tornam os biopolímeros uma opção ainda mais promissora principalmente na fabricação de artigos descartáveis e embalagens.

A maior fonte geradora de resíduos é o setor de embalagens e artigos descartáveis. Em 1993 o número médio de embalagens plásticas descartáveis vendidas nos Estados Unidos foi de 17.3 bilhões, o que desde então já indicava ser esta área a de maior necessidade de substituição dos plásticos derivados do petróleo por polímeros provenientes de fontes renováveis. Entretanto, para que isso aconteça o polímero biodegradável necessita apresentar propriedades e características que atendam de forma completa as aplicações dos polímeros fósseis possibilitando sua substituição total (GARLOTTA, 2002).

Diante das propriedades necessárias para que a substituição nesse setor de termoplásticos seja possível, o PLA é um dos que apresenta melhor desempenho dentro dos parâmetros ideais. Com vida útil razoável para uso em embalagens, estabilidade satisfatória, e boa processabilidade, além de manter um balanço positivo de CO₂ após degradação por compostagem, apresenta tempo de degradação no meio ambiente variando de 6 meses a 2 anos, sendo este tempo incomparável a faixa de 500 a 1000 anos necessários para a degradação de plásticos como o poliestireno (PS) e o polietileno (PE) (GARLOTTA, 2002, BRITO *et al.*, 2011).

Contudo, apesar das vantagens, o PLA apresenta determinadas limitações que dificultam o seu uso em algumas aplicações, como a baixa taxa de cristalização. Porém tais limitações podem ser contornadas por meio de modificações na morfologia e na composição deste polímero através do uso de misturas poliméricas e incorporação de aditivos, como agentes nucleantes e cargas reforçadoras. O uso desses agentes e cargas possibilita uma cristalização mais lenta, que além de contribuir para obtenção de propriedades mecânicas e de permeabilidade melhores, viabilizam ciclos de processamento mais curtos, facilitando a moldagem por injeção, por exemplo.

Dentro da variedade das cargas minerais disponíveis que visam atender os objetivos citados anteriormente, o carbonato de cálcio (CaCO₃) destaca-se como uma boa opção principalmente por se encontrar disponível na forma de nanopartículas, possibilitando uma otimização ainda maior dos efeitos obtidos através da incorporação desta carga, viabilizando a aplicação desses nanocompósitos no setor de embalagens (LIM, 2008).

II. OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo a preparação de compósitos à base de polímero biodegradável poli(ácido lático) (PLA) e *masterbatch* comercial, concentrado de polietileno de alta densidade (PEAD) e nanocarga de carbonato de cálcio ($n\text{-CaCO}_3$), com propriedades mecânicas, térmicas e reológicas satisfatórias, visando avaliar o potencial de uso destes materiais no setor de embalagens plásticas.

Objetivos específicos

- a) Avaliar a influência dos parâmetros de processo (temperatura de mistura; velocidade de rotação e teor de masterbatch – PEAD/ $n\text{-CaCO}_3$) nas propriedades térmicas e reológicas de sistemas à base de PLA/PEAD/ $n\text{-CaCO}_3$ através de um planejamento de experimentos;
- b) Avaliar o nível de dispersão da nanocarga na matriz polimérica PLA/PEAD através da técnica de difração de raios-X (DRX);
- c) Definir uma composição e velocidade de processamento ótimas para obtenção de compósitos com características adequadas para a fabricação de embalagens.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biopolímeros

Diante do aumento dos estudos que viabilizam o modelo de sociedade sustentável como estratégia de vida futura, a pesquisa em torno de temas relacionados à biomateriais tem aumentado e, juntamente com ela, a exploração do mercado em torno de suas formas de obtenção e uso.

Apresentando diversas aplicações, os biomateriais podem ser obtidos por meio de fontes renováveis ou sintéticas, sendo constituídos por metais, cerâmicas, macromoléculas naturais ou polímeros sintéticos. Muito presente na área da saúde, seu uso tem ganhado destaque quando aplicados em restaurações, tratamentos e substituição de tecidos ou órgãos, além de compor artigos que poderão ter contato com fluidos corpóreos, dentro ou fora do organismo (JAHNO, 2005).

Também no setor de embalagens, em artigos descartáveis alimentícios, como por exemplo, pratos, talheres e copos, o uso dos biopolímeros vem ganhando espaço principalmente na América do Norte e na Europa devido a legislações mais rigorosas aplicadas em relação à eliminação de resíduos plásticos não biodegradáveis, efeito estufa e ainda necessária independência dos combustíveis fósseis.

Dentre muitas afirmações estabelecidas com o intuito de definir o que são Biopolímeros, BRITO *et al.* (2011) afirmam serem estes os polímeros ou copolímeros obtidos por meio de fontes renováveis como, por exemplo, milho, celulose, cana de açúcar, dentre outros. Tais matérias-primas recebem a classificação de fontes renováveis por poderem ser recuperadas de forma mais rápida, devido apresentar um ciclo de vida pequeno. Este pode ser assim considerado, se comparado ao ciclo de vida das fontes fósseis, as quais necessitam de milhares de anos para se formar, como é o caso do petróleo.

Definições variadas para os biopolímeros podem ser encontradas como a de CHANDRA e RUSTGI (1998) que afirmam serem estes os polímeros produzidos na natureza ao longo do ciclo de vida dos organismos, sendo por esse motivo também chamados de polímeros naturais. Por serem produzidos por organismos vivos, sua síntese conta com a atividade de enzimas catalisadoras, além de reações de polimerização em cadeia por meio de monômeros ativados, os quais são habitualmente formados em células através de processos biológicos.

Outras questões conceituais existem em torno das definições relacionadas aos biopolímeros como, por exemplo, o emprego do termo biodegradável como sinônimo de biopolímero, o que ocasiona uma série de conflitos entre os estudos construídos em torno do tema.

Tais divergências incentivaram os órgãos nacionais e internacionais responsáveis pelo estabelecimento de normas para definições, testes e condições, como a Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR), American Society for Testing and Materials (ASTM) e a Internacional Standardization Organization (ISO), a consolidar definições para esses termos e tantos outros como biodegradação e compostagem de polímeros, promovendo a unificação dos estudos sobre o tema em questão (BRITO *et al.*, 2011).

Com base em tais normas BRITO *et al.* (2011) compõem um estudo a fim de estabelecer e esclarecer de forma mais aplicada diversos conceitos em torno desses temas, os quais alguns são apresentados a seguir:

- *Biopolímeros*: são polímeros ou copolímeros obtidos por meio de matérias-primas provenientes de fontes renováveis, como cana-de-açúcar, milho, celulose e outros.
- *Polímeros Biodegradáveis*: são polímeros cuja degradação ocorre por meio da ação de microorganismos, como bactérias, fungos e algas.
- *Polímeros Verdes*: são polímeros que anteriormente eram produzidos a partir de fontes fósseis e, graças aos avanços tecnológicos, atualmente podem ser produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis.
- *Biocompósitos*: consistem em uma mistura de, pelo menos, dois componentes, sendo um deles um biopolímero, produzido com o objetivo de obter um material com melhores propriedades do que os comercialmente disponíveis.
- *Polímeros Compostáveis*: são polímeros biodegradáveis que, ao serem submetidos à decomposição controlada (compostagem), liberam CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa, sem produzirem resíduos visíveis ou tóxicos.

Dentre muitas vantagens que indicam a viabilidade do uso e aplicação dos biopolímeros, estudos mostram que muitos deles apresentam potencial para substituírem até completamente os polímeros derivados de fontes fósseis, em algumas aplicações, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Capacidade de substituição dos polímeros fósseis por alguns biopolímeros (BRITO *et al.*, 2011).

Polímero	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
Amido	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
PHBHx	+	++	++	++	+	-	-	+	-

++ substituição completa; + substituição parcial; - não substitui.

Entretanto, tanto o processamento quanto o uso final destes materiais se tornam difíceis por apresentarem algumas limitações técnicas, as quais podem ser contornadas com o estudo e desenvolvimento de modificações.

3.2 Blendas ou Misturas Poliméricas

Embora sejam vantajosas em diversos aspectos, algumas limitações técnicas dificultam o processamento dos biopolímeros e, conseqüentemente, sua aplicação em produtos finais. Devido a essas limitações, os estudos relacionados a possíveis modificações que viabilizem esse processamento desejado e o uso aplicado destes materiais como matéria prima vêm crescendo, tendo em vista ser grande o interesse pelo aproveitamento de seus benefícios.

Sendo assim, a fim de se obter um aumento na qualidade de propriedades como resistência térmica, propriedades reológicas e mecânicas, processabilidade, dentre outras, o mercado de biopolímeros tem investido no estudo, desenvolvimento e aplicação de blendas (ou misturas) poliméricas (BRITO *et al.*, 2011).

Como definição simples é possível afirmar que as blendas consistem em misturas físicas de dois ou mais polímeros, podendo apresentar a ocorrência ou não de reações químicas entre os componentes da mistura. Para que a mistura polimérica seja considerada uma blenda é necessário que o segundo componente da mistura componha, pelo menos, 2% em massa da composição final realizada. As blendas podem compor uma mistura miscível, a qual apresenta apenas uma fase, porém a obtenção desse sistema ocorre em proporções menores se comparadas à diversidade de blendas imiscíveis que podem ser produzidas (NUNEZ *et al.*, 2012).

É possível afirmar que a maioria das blendas produzidas é imiscível e ainda que este tipo de mistura, apesar de parecer não ser vantajoso, desperta o interesse do mercado já que

suas propriedades finais resultam da contribuição individual de cada componente. Tal característica não é observada nas blendas miscíveis cujas propriedades consistem em uma média das propriedades apresentadas pelos polímeros que a compõem.

Sendo conveniente para o mercado à conservação e combinação das propriedades dos polímeros que compõem as blendas imiscíveis, por possibilitar a obtenção de materiais com propriedades variadas, ainda não disponíveis comercialmente, a interação entre as fases formadas é promovida através da adição de um agente compatibilizante. A ação deste agente em relação à manutenção das propriedades finais desejadas para a mistura gera a classificação de blendas compatíveis ou incompatíveis (IMRE, 2013).

Os agentes compatibilizantes promovem uma melhor interação entre as fases formadas por meio da diminuição da tensão interfacial existente entre as mesmas, melhorando, portanto a aderência interfacial. A compatibilização pode ocorrer através da adição de copolímeros em blocos ou enxertados, os quais apresentam semelhança com a estrutura molecular dos polímeros que compõem a mistura, ou ainda por meio de reação. Neste último caso o compatibilizante é formado durante o processamento da blenda (VANEISSA, 2012).

O aumento do interesse pelos biopolímeros nos últimos anos fez com que a antiga tecnologia de modificação polimérica por meio de blendas fosse retomada, pois apesar de serem vantajosos em vários aspectos como biodegradabilidade, obtenção e custo-benefício, os biopolímeros em sua maioria apresentam deficiência em algumas propriedades determinantes para sua aplicação industrial. Sendo assim, o desenvolvimento dessas misturas tem viabilizado o uso de biopolímeros, como o poli(ácido láctico) (PLA), dentre outros .

3.3 Poli(ácido láctico) (PLA)

3.3.1 Monômero

O biopolímero poli(ácido láctico), comumente conhecido pela sigla PLA, proveniente do seu nome em inglês poly(lactic acid), consiste em um poliéster linear alifático obtido através de uma polimerização tendo como monômero o ácido láctico.

O ácido 2-hidroxipropanóico, nome oficial do ácido láctico pela IUPAC, é utilizado como matéria prima em diversos tipos de indústrias, como a farmacêutica e de cosméticos, por exemplo.

Sua produção natural se dá por meio de animais, plantas e microrganismos, sendo possível encontrar as formas enantioméricas do composto, com atividade óptica independentemente de sua origem. Os isômeros L-(+) e D-(-) (Figura 1) podem ser encontrados nos ácidos produtos bacterianos, enquanto o isômero L-(+) nos ácidos produtos de mamíferos (GARLOTTA, 2002).

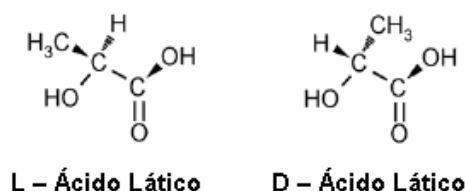


Figura 1 – Enantiômeros L-(+) e D-(-) do ácido láctico
(Adaptado de LIM, L.T., AURAS, R., RUBINO, M.)

A síntese do ácido láctico também pode ocorrer por reações químicas através de uma hidrólise de lactonitrilas, por meio de ácidos fortes, porém essa e outras rotas de obtenção não são viáveis, tanto tecnicamente, como economicamente. Este monômero de partida pode ser obtido através de fermentações de açúcares e outros tipos de biomassa em geral a valores consideravelmente mais baratos através da atividade de bactérias e fungos filamentosos. Além desses fatores que já são favoráveis a esse tipo de obtenção, a síntese biotecnológica do ácido torna-se ainda mais preferencial, em relação às outras, por permitir a obtenção de apenas um dos enantiômeros puros (L-(+) ou D-(-)). Todas as vantagens descritas tornam cada vez mais o ácido láctico uma ótima alternativa ao uso dos monômeros derivados de petróleo (LIM *et al.* 2008).

3.3.2 Síntese

A Figura 2 apresenta um esquema que resume as principais rotas desenvolvidas para a polimerização do PLA.

A síntese do poli(ácido láctico) ocorre por meio de policondensação ou através da abertura do anel lactídeo, que atribuiu ao produto fruto desta última rota citada o nome de polilactídeo (GARLOTTA, 2002).

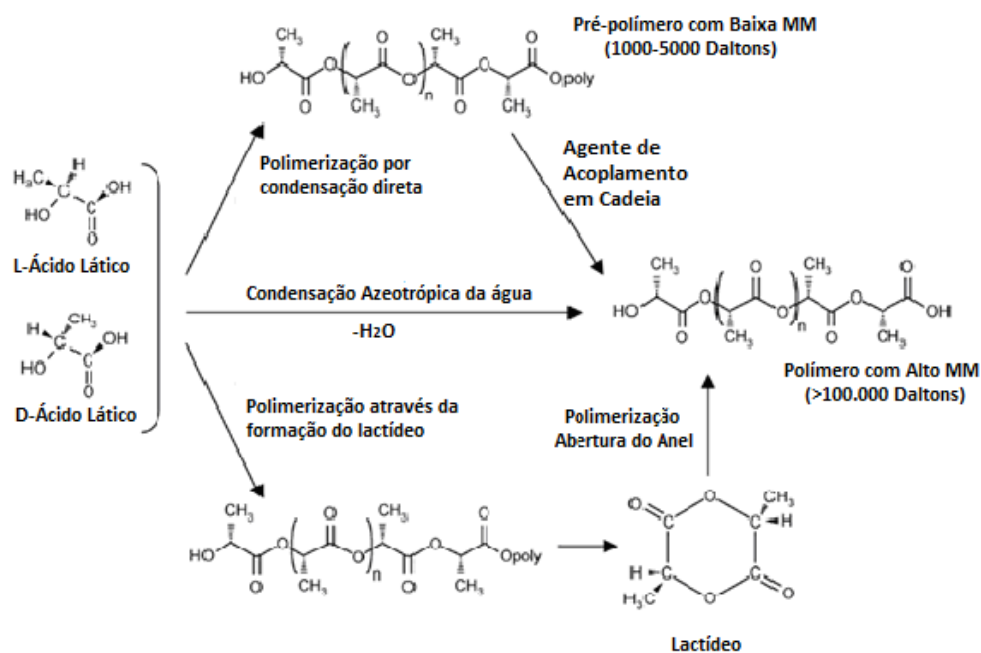


Figura 2 – Síntese de PLA a partir do l- e D- ácido láctico (Adaptado de GARLOTTA, 2002)

Apesar da reação de policondensação favorecer a formação do poliéster, a produção de polímeros com baixa massa molar caracteriza essa forma de síntese desfavorável, já que esta característica torna o polímero inadequado para diversas aplicações (GARLOTTA, 2002).

Algumas alterações nas condições reacionais podem ser realizadas, como o uso de catalisadores ácidos (ácido sulfúrico e ácido bórico), que apesar de atuar na policondensação, acabam beneficiando as reações laterais, porém nem sempre fornecem um aumento tão significativo em relação à massa molar numérica média (M_n). Além da massa molar baixa a policondensação só possibilita a obtenção de PLA contendo um dos isômeros D- ou L-, ou uma combinação de quantidades variadas dessas espécies. Em contrapartida a essas desvantagens, a solução atualmente usada para contornar esta questão relacionada à massa molar é a síntese do PLA por meio da abertura do anel, a qual produz polímeros com massa molar elevada, e ainda permite um controle da estrutura química a ser obtida que influenciará nas propriedades do produto final da reação (GARLOTTA, 2002).

Neste último método o ácido láctico sofre policondensação e em seguida uma despolimerização, dando origem a um lactídeo, dímero cíclico desidratado. Este último será polimerizado por meio da abertura do anel, dando origem a polímeros de alta massa molar e com diferentes formas enantioméricas.

3.3.3 Propriedades

As propriedades do PLA variam de acordo com a proporção enantiomérica, com a massa molar, temperatura em que será processado e ainda com o tratamento térmico ao qual foi submetido (GARLOTTA, 2002).

Suas propriedades mecânicas, ópticas, físicas e de barreira são consideradas boas para diversas aplicações, quando comparados a alguns polímeros derivados do petróleo. Tal avaliação é feita ao se constatar, por exemplo, que o coeficiente de permeabilidade ao CO₂, O₂, N₂ e H₂O do PLA é mais baixo que o do poliestireno (PS), porém maior que o do poli(tereftalato de etileno) (PET) e ainda que suas propriedades de barreira contra permeantes orgânicos, como acetato de etila e d-limoneno, são comparáveis aos do PET.

A taticidade do PLA é determinante para as propriedades mecânicas deste polímero. Tal afirmação pode ser feita ao se constatar que o PLA não orientado é bastante frágil, porém apresenta boa resistência e rigidez, enquanto o PLA orientado apresenta desempenho comparável ao do PET e superior ao do PS (LIM *et al.*, 2008).

No que diz respeito à tração e flexão, o PLA apresenta módulos iguais ou maiores ao do polietileno de alta densidade (PEAD), do polipropileno (PP) e do poliestireno (PS). Em contrapartida, o PLA possui valores menores de resistência ao impacto e alongamento na ruptura em relação a estes mesmos polímeros citados.

A respeito das propriedades térmicas do PLA, os valores teóricos encontrados para temperatura de fusão (T_m) variam entre 173-178°C, para temperatura de transição vítrea (T_g) entre 50-80°C o índice de cristalinidade próximo a 37%. Com relação a esta última propriedade, a estereorregularidade e a pureza do polímero são determinantes, ou seja, a quantidade da espécie de um isômero deve ser a menor possível quando o isômero oposto for usado como monômero principal. Além disso, o tempo de resfriamento, a temperatura e a presença de agentes nucleantes também exercem importante influência no grau de cristalização do PLA (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010).

3.3.4 Aplicações e mercado do PLA

Até os últimos 10 anos o uso do PLA foi dedicado principalmente a itens com aplicações médicas e odontológicas, como dispositivos usados em implantes, suportes e suturas bioabsorvíveis e biocompatíveis com o organismo, devido ao seu alto custo e limitações relacionadas ao baixo peso molecular. Entretanto, as novas rotas de obtenção que

viabilizam a síntese de polímeros com maior massa molar de forma mais econômica tem possibilitado a exploração das boas propriedades do PLA.

Atualmente este polímero tem sido utilizado de forma promissora no setor de embalagens alimentícias e descartáveis em geral, principalmente por apresentar propriedades que oferecem possibilidades de adaptação e criações publicitárias que alcançam o mercado consumidor, como boa capacidade de impressão e facilidade de conversão em diferentes formas (LIM *et al.*, 2008).

Além disso, a oferta de disposição de resíduos com o tempo de degradação menor que os provenientes de fontes fósseis têm proporcionado maior espaço nas indústrias que atendem o mercado de artigos eletrônicos, vestuário, e bens duráveis (GARLOTTA, 2002).

3.4 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

3.4.1 Monômero

O polietileno de alta densidade (PEAD) também conhecido pela sigla HDPE, proveniente da abreviação de seu nome em inglês (high density polyethylene), consiste em um polímero obtido por meio de polimerizações de adição a partir do monômero etileno.

Oficialmente nomeado como eteno, o monômero etileno também é usado como matéria prima não só para a obtenção do PEAD como também de outros produtos, como borrachas sintéticas, inseticidas, explosivos, dentre outros.

A síntese do etileno é realizada por meio de uma reação de desidratação do álcool etílico (Figura 3), à 180°C, contando normalmente com o uso de um ácido como catalisador (SILVA e CAMPOS, 2013).

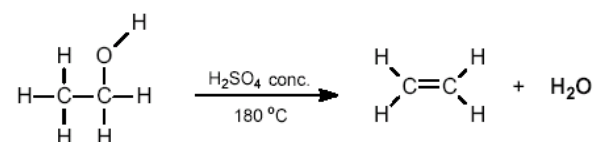


Figura 3 – Reação de desidratação do etileno (Adaptado de SILVA e CAMPOS, 2013).

O monômero etileno pode ser obtido por meio do álcool derivado do petróleo, porém hoje mundialmente a produção de álcool ocorre em sua maioria a partir de fontes renováveis, como a cana-de-açúcar e o milho. Sendo o Brasil um produtor em potencial do álcool a partir da cana de açúcar, a obtenção do monômero etileno por meio de fontes renováveis vem

favorecendo a produção do biopolímero PEAD, indicando uma crescente e vantajosa substituição dos derivados fósseis pelas grandes indústrias (SILVA e CAMPOS, 2013).

3.4.2 Síntese

A síntese do polietileno de alta densidade (PEAD) consiste na quebra da dupla ligação que compõem o monômero etileno (C_2H_4), o qual se encontra no estado gasoso. Com a quebra dessa dupla ligação, dois elétrons livres passam a existir incentivando a formação de uma ligação simples com o carbono de outra molécula de etileno. A quebra sucessiva dessas ligações proporciona múltiplos acoplamentos do monômero, proporcionando a formação do polietileno por meio de uma sequência de adições. Essa ocorre, a princípio, a pressões entre 1000 e 3000 atm e a temperatura que varia entre 100 e 300°C, por serem essas as condições limites de degradação do polímero (COUTINHO *et al.*, 2003).

As condições de pressão e temperatura altas, juntamente com a natureza extremamente exotérmica da reação favorecem a obtenção de longas cadeias poliméricas e de ramificações. Tendo em vista, que a presença de ramificações influencia as propriedades do polímero sintetizado de maneira não vantajosa, as condições reacionais tornaram-se durante muito tempo um inconveniente devido à dificuldade existente quanto a remoção do excesso de calor do meio reacional.

Através dos estudos de Ziegler e Natta, descobriu-se que esse tipo de reação anteriormente citada poderia ocorrer em condições mais próximas da atmosférica, por meio da atividade de iniciadores, também chamados de catalisadores, que consistiam em compostos organo metálicos como, por exemplo, uma mistura de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. De tal forma, a síntese do PEAD atualmente pode ser realizada com pressões entre 10 e 15 atm, em uma faixa de temperatura de 20 a 80°C, sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, compostos por um alquil-alumínio e um sal de níquel, cobalto, zircônio ou titânio ou até em temperaturas abaixo de 100°C, à temperatura ambiente.

Outro método de síntese chamado de polimerização de Phillips também possibilita a obtenção do PEAD sob baixas pressões (aproximadamente 50 atm) e temperaturas menores que 100°C, porém fazendo uso de catalisador suportado em alumina composto por óxido de cromo e ativado por uma base. Entretanto, o produto obtido por meio desse método apresenta menor quantidade de ramificações (COUTINHO *et al.*, 2003).

3.4.3 Propriedades

As propriedades do PEAD, principalmente as morfológicas, são influenciadas diretamente pelo teor de ramificações presente na cadeia polimérica e por sua massa molar.

Em relação a essas propriedades, o PEAD linear é altamente cristalino (cristalinidade acima de 90%), por apresentar baixo teor de ramificações. Consequentemente apresenta uma densidade alta na faixa de 0,95 e 0,97g/cm³ e alta temperatura de fusão (T_m 132°C) devido ao maior empacotamento da cadeia.

As propriedades mecânicas do polímero são influenciadas pela massa molar, que habitualmente varia de 10⁴ a 10⁶ g/mol. Essa influência pode ser constatada em estudos que afirmam ser o PEAD de maior massa molar mais resistente a altas deformações em comparação ao de baixa massa. A mesma avaliação pode ser considerada para resistência ao impacto, ao observar-se a maior fragilidade dos polímeros com baixa massa molar (IMRE, 2013).

A existência de ramificações e a orientação das cadeias também são determinantes para as propriedades mecânicas. Enquanto o maior número de ramificações possibilita maior alongamento e, consequentemente, redução à resistência à tração, o aumento na orientação favorece maior empacotamento do polímero lhe atribuindo maior rigidez.

O PEAD apresenta baixo coeficiente de permeabilidade ao CO₂, O₂, N₂ e H₂O, sendo ligeiramente permeável a compostos orgânicos.

3.4.4 Aplicações e mercado do PEAD

Dentro do mercado polimérico é possível considerar que o PEAD é o polímero mais explorado em relação a suas aplicações, devido as suas características de grande valor. Sua aplicação se dá em uma vasta gama de mercados que varia desde artigos como bandejas, baldes, banheiras, piscinas, reservatórios de água, passando pelo mercado de brinquedos, estocagem e embalagens, recipientes para alimentos e medicamentos por ser atóxico. O polímero ainda encontra grande aplicação em setores que dependem de resistência para moldagem e tensões de uso, como confecção de bombonas, tanques de combustíveis e tubulações. (COUTINHO *et al.*, 2003).

Como um dos desafios atuais, por ser um dos materiais poliméricos de grande rigidez mais disponíveis para reciclagem, os estudos em torno de seu uso e aplicação no setor de construção civil vem sendo intensificada como solução para a diminuição de fatores como alto consumo de energia na produção de metais e cimento (CANDIAN e DIAS, 2009).

Contudo, o verdadeiro destaque das variações e inovações tecnológicas apresentadas ao mercado polimérico atualmente é a possibilidade do uso do chamado polietileno verde (PE Verde). Disponível no mercado desde 2007, o PE Verde apresenta a grande vantagem de ser sintetizado através do etanol proveniente da cana de açúcar, ou seja, a partir de fontes renováveis ao invés de combustíveis fósseis sem ocorrer perda de fatores de desempenho. Além desses fatores que já tornam grande a aceitação do PE Verde, outra vantagem que torna seu uso ainda mais atrativo para as indústrias é o balanço ambiental positivo que seu processamento proporciona, já que para cada tonelada de PE Verde produzida 2,5t de CO₂ são retirados da atmosfera. É válido destacar que o primeiro PE Verde no Brasil foi produzido pela Braskem, porém atualmente outras empresas também desenvolvem a técnica (BRITO, 2011; BRASKEM).

3.5 Aditivos: Cargas minerais – CaCO₃

Com o objetivo de se obter polímeros com maior estabilidade durante o uso e processamento, menor custo final, melhora das propriedades específicas, dentre outras variações, costuma-se realizar o acréscimo de aditivos às composições poliméricas.

A influência do uso de aditivos nas composições das blendas do polímero em questão pode ser observada no estudo de DAY *et al.*, (2006), a respeito do comportamento de cristalização do PLA e seus compósitos.

DAY *et al.*, (2006) mostra claramente as variações desta propriedade, destacando as significativas alterações da cinética de cristalização do PLA quando este é cristalizado a partir da massa fundida de um compósito.

Os resultados obtidos no estudo indicam que a presença do aditivo neste processo altera diretamente a nucleação e a taxa de cristalização do polímero em questão, podendo esta taxa ser aumentada em um fator de até 20 vezes dependendo do tamanho de partícula do aditivo utilizado.

Uma grande variedade de cargas minerais pode ser adicionada aos polímeros semicristalinos na formação destes compósitos como, por exemplo, talco, mica, sílica e carbonato de cálcio (CaCO₃) em teores de 10-40% em massa.

Diversos trabalhos experimentais confirmam as melhoras obtidas nas propriedades por meio destes aditivos. Entretanto, especificamente o CaCO₃ apresenta a capacidade de afetar diretamente o grau de cristalinidade e a nucleação dos cristais, alterando o tempo dos

processos de moldagem por injeção, o que para a indústria o torna mais interessante (HADAL *et al.*, 2004).

Apesar da certeza de contribuição dos aditivos em relação à alteração das propriedades poliméricas, LIM (2008) ressalta que a eficiência do aditivo utilizado também está diretamente dependente à tensão interfacial entre a carga escolhida e a matriz polimérica, porém principalmente à quão bem dispersa esta carga estará nos compósitos processados.

Um dos fatores responsáveis pela qualidade da dispersão das cargas nas misturas poliméricas é o tipo de extrusora usada para o processamento das blendas, já que este sistema deverá fornecer uma força dispersiva suficiente para promover a quebra dos possíveis aglomerados existentes no aditivo viabilizando uma melhor dispersão da carga.

As cargas minerais apresentam uma grande vantagem diante desta questão por encontrarem-se disponíveis também sob a forma de partículas com medidas nanométricas, como é o caso do nano carbonato de cálcio, $n\text{-CaCO}_3$. Apesar do desempenho favorável dessa modalidade de carga, sua eficiência será função dos parâmetros de processamento, ou seja, dependendo desses parâmetros, é possível atingir, ou não, uma boa dispersão da carga na matriz polimérica. Além disso, sabe-se que, dependendo do nível de dispersão e distribuição da carga na matriz, é possível conseguir uma melhora na propriedade de tenacificação da matriz plástica, o que é uma vantagem durante o processamento extrusão por sopro, usado para a confecção de embalagens plásticas (MORENO, 2014).

As nanocargas sofrem maior interação quando dispersas na matriz polimérica graças à área superficial elevada que possuem, apresentando um melhor aproveitamento na formação dos compósitos. Essa constatação pode ser feita ao avaliar-se que as alterações nas propriedades óticas, elétricas e mecânicas dos polímeros são potencializadas quando se faz uso dos aditivos na forma de nanopartículas, se comparadas às obtidas ao serem usadas as macropartículas (LEE *et al.*, 2011, NUNEZ *et al.*, 2012, WASCHBURGER, 2006).

Diante das vantagens apresentadas, o acréscimo de cargas como aditivos no estudo dos compósitos vem se tornando cada vez mais comuns a fim de tornar a produção e as características do produto final mais vantajosa comercialmente.

3.5.1 – Aditivação do PLA

O desempenho do PLA pode ser melhorado através da incorporação de aditivos. No caso de embalagens de alimentos, muitas modificações têm sido propostas. Uma delas é o uso

de aditivos para bloquear a transmissão de luz através dos filmes transparentes de PLA. Segundo MORENO (2014), as propriedades do PLA, em geral, podem ser melhoradas pela adição de nanopartículas ao polímero. Vários nano-reforços, tais como argilas, sílica, nanopartículas de TiO_2 e CaCO_3 têm sido utilizadas no PLA com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e reológicas.

Apesar das boas propriedades do PLA, como já mencionado, o polímero apresenta algumas desvantagens, tais como elevada fragilidade, taxa de cristalização lenta e baixa temperatura de distorção térmica. Estas características limitam a utilização do PLA, principalmente no setor de embalagens plásticas. Sendo assim, algumas alternativas para a modificação do PLA têm sido sugeridas por diversos pesquisadores, dentre elas pode-se citar a incorporação de agentes nucleantes. Estes agentes levam ao aumento do grau de cristalinidade, χ_c (modificando a cinética de cristalização) e à diminuição do tamanho dos esferulitos. O aumento do χ_c irá refletir nas propriedades de dureza e módulo de elasticidade, bem como no tempo de cristalização do polímero durante o processo de injeção. A redução desse tempo é importante para diminuir o ciclo de injeção (RABELLO, 2011).

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Matéria prima

O polímero biodegradável testado foi o poli(ácido láctico) (PLA) em *pellets* o qual apresentava o nome comercial INGENEO 2003D. Este material, fornecido pela NatureWorks LLC[®], apresenta *grade* adequado para aplicações variadas, sendo processado por extrusão e também moldagem por termoformação ou injeção. Algumas propriedades do material fornecidas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades típicas do PLA INGENIO 2003D.

Propriedades gerais da resina		Valor Nominal
Temperatura de Fusão, T_m (°C)		150 – 160
Temperatura de Transição Vítrea, T_g (°C)		58
Temperatura de Cristalização, T_c (°C)		100 – 120
Propriedades Físicas	Ingeo 2003D	Método ASTM
Densidade específica (g/cm ³)	1,24	D792
MFI (g/10min, 210°C, 2,16 Kg)	6	D1238
Resistência à tração (Mpa)	53	D882
Tensão no escoamento (Mpa)	60	D882
Módulo de Young (GPa)	3,5	D882
Deformação (%)	6,0	D882
Teste de Impacto Izod com entalhe (J/m)	16	D256
Temperatura de distorção térmica (°C)	55	E2092

FONTE: NatureWorks LLC[®] (adaptado)

A fim de complementar as informações técnicas, realizou-se a análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) no PLA a ser utilizado. A análise de GPC, realizada em laboratório no CENPES/PETROBRAS, forneceu as seguintes informações a respeito do polímero em questão: massa molar numérica média (M_n) de 181.744 g/mol, massa molar ponderal média (M_w) de 181.744 g/mol e polidispersão ($D = M_w/M_n$) de 1,59.

Foi utilizado como matriz principal um concentrado de polietileno de alta densidade (PEAD) e nanocarga de CaCO_3 (n- CaCO_3), presentes na proporção de PEAD/n- CaCO_3 de 50/50% (m/m). Este concentrado, conhecido comercialmente como *Masterbatch*, foi fornecido pela empresa Colorfix.

O *grade* de CaCO_3 nanoparticulado (n- CaCO_3) usado no presente trabalho foi o NPCC-201, fornecido pelo Nanotechnology Company e, segundo o fabricante, apresenta uma faixa de tamanho de partícula entre 40-90 nm. A empresa Lagos, atual detentora da tecnologia de produção de nanocarga, forneceu o *Masterbatch* do PEAD/NPCC-201.

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho são listados a seguir:

- Balança de precisão semi-analítica, BEL Engineering, modelo Mark 2200 (IMA/UFRJ);
- Estufa com circulação de ar, Nova Ética, modelo LBC 400/9D (IMA/UFRJ);
- Misturador de pó em “V”, WS Usinagem Ltda, modelo CFW 10 (IMA/UFRJ);
- Reômetro de torque - Câmara de mistura Haake Rheomix 600p, com rotor tipo roller
- Analisador Termogravimétrico (TGA), TA Instruments, série Q, modelo Q500 (IMA/UFRJ);
- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), TA Instruments, série Q, modelo Q1000 (IMA/UFRJ);
- Dynisco Kayeness Polymer Test Systems, Plastômetro–MFI, modelo LMI4003;
- Difrator de Raio-X Miniflex Rigaku (DRX) (IMA/UFRJ);
- Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) FEI, modelo TECNAI G², com acessório de espectrometria de energia dispersiva (Energy Dispersive Spectrometry - EDS) (UFMG).

4.2 Métodos

O estudo em questão foi realizado de acordo com as etapas apresentadas no esquema da Figura 4.

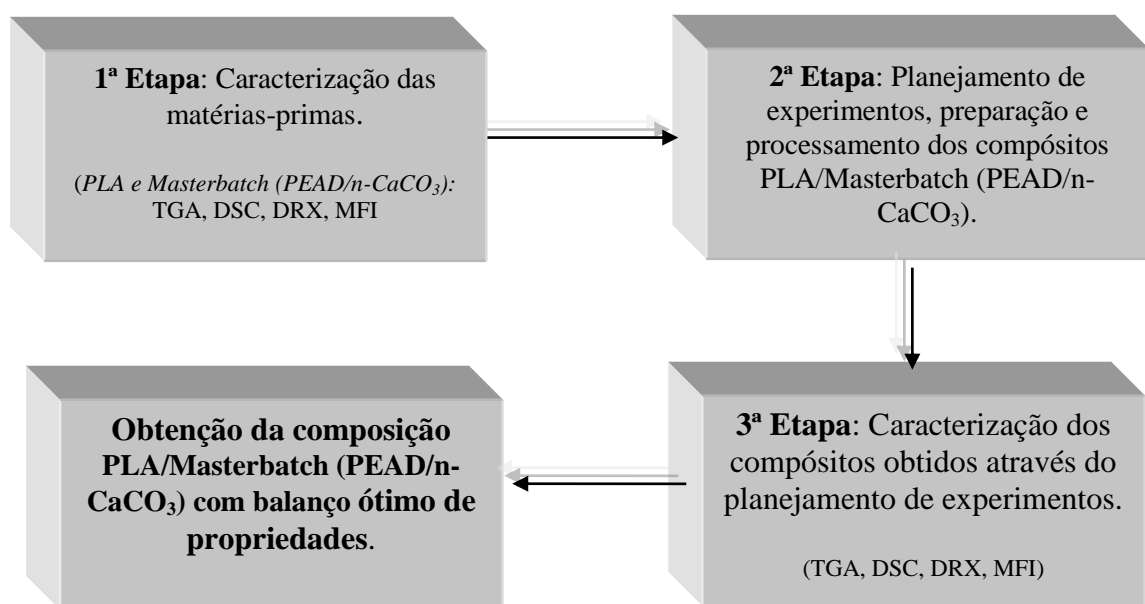


Figura 4 – Diagrama de blocos representando as etapas de processo realizadas no estudo.

4.2.1 Preparação das matérias-primas – Quarteamento

Para se garantir a representatividade de uma pequena porção de uma amostra é necessário promover a homogeneização da mesma. A homogeneização tem como objetivo principal garantir que a composição da amostra e, conseqüentemente, suas propriedades estejam uniformes em qualquer ponto de coleta, podendo ser realizada manualmente ou mecanicamente (LUZ *et al.*, 2010).

Neste caso, as amostras foram homogeneizadas por meio de um processo adaptado de quarteamento realizado em momento anterior ao uso dos materiais.

Sendo assim, as matérias-primas (PLA e Masterbatch (PEAD/NPCC-201)) foram homogeneizadas por meio de um quarteamento manual descrito abaixo:

- Dividiu-se o lote do material em 4 partes aproximadamente iguais, estipulando-se para cada parte uma numeração imaginária que variava de 1 a 4;
- Os quartos opostos foram misturados e homogeneizados seguindo o sentido horário (1 e 3; 2 e 4) separadamente;
- Os quartos opostos homogeneizados separadamente foram misturados compondo uma única parte novamente e as etapas de divisão em 4 partes e mistura dos quartos opostos foram repetidas por mais 2 vezes.

Todo o procedimento foi realizado para cada matéria-prima separadamente.

4.2.2 Planejamento de Experimentos

Para realização deste trabalho utilizou-se uma estratégia de planejamento e otimização de experimentos fazendo-se uso de um Planejamento Fatorial Simples como ferramenta de estudo.

Por meio do planejamento fatorial aplicado foi possível investigar as melhores condições para a obtenção de um compósito de PLA com o agente nucleante *Masterbatch* (PLA/PEAD/NPCC-201) que apresentasse um balanço ótimo entre grau de cristalinidade e comportamento de fluxo.

Para obtenção deste balanço ótimo foi avaliada a influência das variáveis **teor da nanocarga (NPCC-201, presente no *Masterbatch*), temperatura de processamento e velocidade de rotação da câmara de mistura** sobre as propriedades térmicas e de fluxo dos compósitos PLA/PEAD/NPCC-201. As variáveis de resposta definidas para esta avaliação

foram o grau de cristalinidade (χ_c), temperatura de cristalização no resfriamento (**Tcc** – em inglês, “cold crystalization temperature”), índice de fluidez (**MFI**) e torque da mistura.

Cada variável independente teve sua influência estudada entre dois limites: um nível superior (+1) e um inferior (-1); portanto, considerando-se 3 fatores de entrada, foi realizado um Planejamento Fatorial Simples 2^n , com $n = 3$, no qual são necessários 8 ensaios para realização de todas as combinações possíveis de variáveis. Entretanto, com o objetivo de verificar a linearidade e estimar o erro experimental, incluiu-se um ponto central no estudo (0) a ser realizado em triplicata. Sendo assim, contabilizando os 8 ensaios estabelecidos pelo planejamento e as triplicatas incluídas devido ao ponto central, realizou-se no total 11 experimentos. As Tabelas 3 e 4 apresentam, respectivamente, os valores atribuídos aos níveis das variáveis e a matriz do planejamento experimental aplicado.

Tabela 3. Níveis fatoriais do Planejamento Fatorial Simples 2^n ($n=3$) com ponto central para avaliação dos compósitos PLA/PEAD/n-CaCO₃.

	Nível Alto (+1)	Nível Intermediário (0)	Nível Baixo (-1)
Teor de Masterbatch - X_1	10%	5%	0%
Temperatura – X_2	200 °C	185°C	170°C
Velocidade – X_3	120 rpm	80 rpm	40 rpm

Tabela 4. Matriz de planejamento contendo os níveis fatoriais das variáveis para avaliação dos compósitos PLA/PEAD/NPCC-201.

Experimento	Teor de Masterbatch (%)	Temperatura (°C)	Velocidade (rpm)
	Nível	Nível	Nível
1	+1	+1	+1
2	+1	-1	+1
3	+1	+1	-1
4	+1	-1	-1
5	-1	-1	-1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

4.2.3 Processamento das amostras

O poli(ácido láctico) e o agente nucleante *Masterbach* (PEAD/NPCC-201) foram secos em estufa a 60°C, por 24 horas e em seguida misturados com o auxílio de um misturador de pó em “V”, modelo CFW 10, com o objetivo de favorecer o revestimento da carga mineral sobre a superfície do polímero.

Os experimentos foram preparados em um reômetro de torque do tipo câmara de mistura Haake Rheomix 600, com rotor tipo *Roller*, com volume útil máximo de 59,5 cm³. Este equipamento tem como vantagem a possibilidade de avaliar as propriedades de fluxo ou processabilidade de polímeros (puro e composições), utilizando pequenas quantidades, através da medição da resistência ao movimento que é medida por intermédio de um transdutor de torque acoplado nos rotores. Os dados são armazenados e registrados na forma de um gráfico de torque em função do tempo. O equipamento Haake Rheomix e as partes que compõe a câmara de mistura estão apresentados na Figura 5.

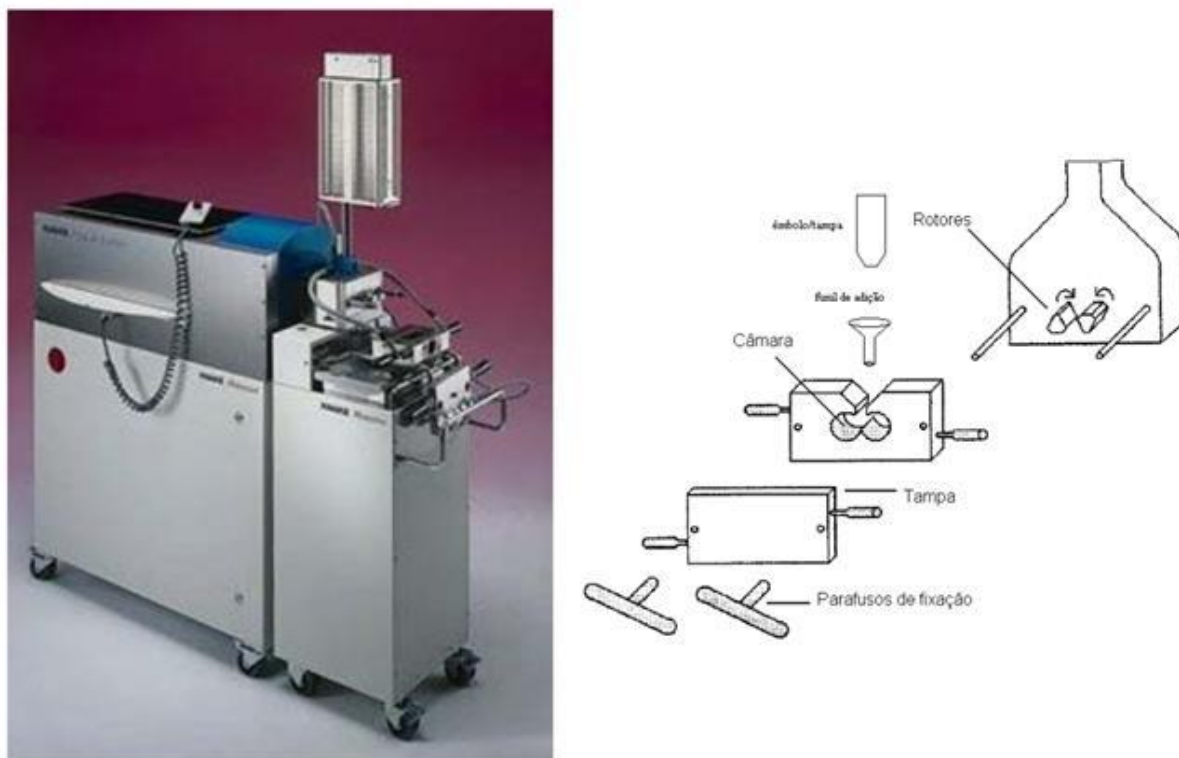


Figura 5 – Haake Rheomix 600 e representação esquemática da câmara de mistura

Como mencionado anteriormente, a informação importante fornecida pelo equipamento é a evolução do torque (Nm) durante o processo de mistura. Através dos dados é possível saber, por exemplo, a energia necessária para fundir a mistura, como também avaliar

a viscosidade do fundido através do valor de torque, já que este é uma medida da resistência ao fluxo imposta pela mistura no estado fundido.

4.2.4 Técnicas de caracterização

As matérias primas utilizadas no estudo e as amostras obtidas após o processamento das misturas foram caracterizadas, visando auxiliar na posterior avaliação para identificação das condições ótimas de processamento. As técnicas usadas para caracterização das matérias-primas e das amostras processadas foram: Análise termogravimétrica (TGA); Calorimetria diferencial de varredura (DSC); Índice de Fluidez (MFI); Difração de Raio-X (DRX); Microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Tabela 5 apresenta a correlação do ensaio de caracterização com a respectiva matéria-prima.

Tabela 5. Correlação entre os ensaios de caracterização e as matérias primas.

Ensaio	PLA	Masterbatch (PEAD/NPCC-201)
Análise termogravimétrica	☑	☑
Calorimetria diferencial de varredura	☑	☑
Índice de Fluidez	☑	☑
Difração de Raio-X	☑	☑
Microscopia eletrônica de transmissão*		☑

*Análise de MET na nanocarga NPCC-201, usada na produção do Masterbatch

A descrição das técnicas e os parâmetros usados para cada análise são apresentados a seguir.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica permite detectar as alterações de massa nas amostras analisadas promovidas por um aquecimento programado, indicando a perda de parte de sua composição por liberação natural ou degradação, ao ser submetido a tal condição térmica. Sendo assim, a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura (varredura de temperatura) ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) (LUCAS *et al.*, 2001).

Para a avaliação da estabilidade térmica das amostras por meio da análise termogravimétrica foi utilizado o equipamento de modelo Q500 da TA Instruments, em

atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e varredura de temperatura de 30 a 700°C.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Ao ser submetido a um programa de temperatura contendo aquecimentos e resfriamentos a taxas previamente programadas, a amostra sofre uma variação de entalpia correspondente às mudanças químicas ou físicas ocorridas, a qual é medida e registrada durante a análise (LUCAS *et al.*, 2001).

Neste ensaio foram avaliadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m), assim como o comportamento de cristalização das amostras tanto no aquecimento (T_c) quanto no resfriamento (T_{cc}).

O tratamento térmico foi realizado por meio do seguinte programa de temperatura:

- 1) Aquecimento de 40°C a 220°C a taxa de aquecimento de 5°C/min;
- 2) Isoterma de 2 minutos;
- 3) Resfriamento até 40°C a 5°C/min;
- 4) Isoterma de 2 minutos;
- 5) Aquecimento de 40°C até 220°C a 5°C/min;
- 6) Isoterma de 2 minutos.

O grau de cristalinidade (χ_c) das amostras foi determinado por meio do primeiro aquecimento e calculado com base na Equação 1 (HARRIS e LEE, 2008, LIM *et al.*, 2008)

$$\% \text{ Cristalinidade} \equiv \chi_c = 100 * \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_m^\infty} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde ΔH_m é a variação de entalpia endotérmica da amostra fundida, ΔH_c é a variação de entalpia exotérmica que é absorvida na formação dos cristais durante a varredura de temperatura no decorrer do primeiro aquecimento, e ΔH_m^∞ é o valor teórico de entalpia endotérmica para a amostra em questão quando a mesma apresentar 100% de cristalinidade. O cálculo do grau de cristalinidade a partir desta Equação 1 determina o efeito do agente nucleante no processamento.

Sendo o polímero em questão o PLA e estando o mesmo presente nas amostras em proporções variadas, foram considerados os teores deste polímero nas amostras processadas para obtenção do grau de cristalinidade como a fração mássica ($X_{\%PLA}$) (GARLOTTA, 2001).

Sendo assim, a partir do valor do grau de cristalinidade do PLA 100% cristalino determinado em literatura (93 J/g), o grau de cristalinidade (χ_c) das amostras, na curva do 2º aquecimento, foi calculado por meio da Equação 2 (LI e HUNEULT, 2007, HARRIS e LEE, 2008, LIM *et al.*, 2008).

$$\% \text{ Cristalinidade} \equiv \chi_c = 100 * \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_m^{\infty} * X_{\%PLA}} \quad \text{Eq. 2}$$

Índice de Fluidez (MFI)

A determinação do Índice de Fluidez, análise também conhecida como MFI devido seu nome em inglês (Melt Flow Index), consiste em uma medida inversa da viscosidade. Neste método é provocado o escoamento do polímero fundido, por meio da imposição de uma carga conhecida, através de uma matriz de comprimento e diâmetro definidos (RABELLO, 2000).

As condições de temperatura e pressão são pré-estabelecidas de acordo com a norma padrão e o MFI é expresso pela quantidade de massa fundida escoada em gramas em um tempo de 10 minutos (g/10min). Por fornecer informações sobre as propriedades de fluxo do material de forma simples e prática, este método se tornou amplamente utilizado nas indústrias.

Para as análises de fluidez do PLA e dos compósitos produzidos, utilizou-se medidor de índice de fluidez modelo LMI 4000, da DYNISCO Instruments, segundo norma ASTM 1238 e os seguintes parâmetros de ensaio: temperatura de 190°C, carga de 2,16Kg e tempos de fusão de 120s e de corte de 10s.

Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X, comumente conhecida pela sua abreviação DRX, faz uso do espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas, ou seja, estruturas cristalinas. Esse espalhamento permite o estudo morfológico de diferentes materiais, viabilizando a determinação de suas estruturas cristalinas e ainda a fração cristalina existente na amostra. Além disso, a difração de raios X é a única técnica capaz de determinar a célula

unitária que compõem um cristal, sendo, portanto, a mais explorada nos estudos estruturais (CANEVAROLO, 2007).

Da mesma forma que os compostos inorgânicos, os polímeros podem também apresentar estruturas cristalinas, o que justifica ser aplicável a técnica de DRX para o estudo estrutural das composições em questão. O esclarecimento das estruturas cristalinas presentes nas amostras processadas por meio do DRX poderá elucidar as interações ocorridas, ou não, nos compósitos finais.

Para realização das análises dos compósitos foram definidos os seguintes parâmetros: start angle: 2, stop angle: 90, step weath: 0,05 ° e count time de 1,0 s.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) tem como foco principal o uso de um feixe de elétrons acelerado em alto vácuo como fonte de luz, ao invés de uma fonte de luz visível como as outras técnicas microscópicas.

A natureza dual do elétron, ora como partícula ou ora como onda, possibilita a obtenção de informações microestruturais dos materiais estudados ao ser promovida a interação do feixe de elétrons com os constituintes da amostra.

Os sinais gerados a partir desta interação são detectados e analisados por microsondas acopladas à coluna do microscópio, fornecendo informações microestruturais sobre a amostra. Tais informações podem servir de ferramentas nos estudos morfológicos, de composição e microestrutural dos materiais, as quais poderão ter influência direta nas propriedades de interesse tecnológico como: mecânicas, térmicas e elétricas (CANEVAROLO, 2007).

Por este motivo a MET é uma técnica de grande importância nos estudos relacionados à dispersão de cargas e aditivos em compósitos poliméricos, assim como nos relacionados à separação de fases em sistemas multifásicos como blendas e copolímeros.

A amostra de NPCC-201, usada na produção do *Masterbatch*, foi caracterizada por microscopia MET, utilizando o equipamento modelo TECNAI G2, sob uma voltagem de aceleração de 15KV.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para cada etapa do trabalho serão apresentados a seguir.

As condições de processamento e as propriedades finais das misturas de PLA/*Masterbatch* (PEAD/NPCC-201) foram relacionadas por meio dos ensaios e técnicas de caracterização. Para esta correlação, utilizou-se neste estudo a ferramenta de Planejamento Fatorial para uma a seleção das melhores condições alcançadas.

5.1 Caracterização das matérias-primas – 1ª Etapa

5.1.1 PLA

O PLA puro foi caracterizado por meio das técnicas de DSC, TGA e MFI. Essas técnicas de caracterização permitiram verificar, respectivamente a temperatura de transição vítrea e de fusão e temperaturas de cristalização no aquecimento e no resfriamento, a estabilidade térmica do polímero e o comportamento de fluxo.

A Tabela 6 mostra os dados obtidos para o PLA puro virgem através da análise termogravimétrica (TGA).

Tabela 6. Processos térmicos sofridos pelo PLA puro virgem determinados na análise termogravimétrica (TGA).

Evento Térmico	Valores
T_{onset} (°C)	350
T_{pico} (°C)	379
Perda de massa (%) (200-500°C)	98
Resíduo (%) (> 700°C)	1,06

Os dados observados na tabela mostram que PLA puro virgem utilizado neste estudo tem seu processo de degradação iniciado em torno de 350°C (T_{onset}) e atingindo seu ponto de máxima degradação em torno de 379°C (T_{pico}). Após essas etapas de variação mássica, o produto de degradação do polímero atinge sua estabilidade térmica após os 400°C, gerando um resíduo de 1,06% de massa constante.

A Tabela 7 apresenta os valores de T_g , T_m , χ_m e variação da entalpia térmica de fusão (ΔH_m) determinados para o PLA puro virgem através da análise de DSC.

Tabela 7. Transições térmicas observadas na análise por DSC do PLA puro virgem.

Transições	Valores
T_g (°C)	59
T_m (°C)	153
ΔH_m (J/g)	31,19
χ_m (%)	33,54

Os resultados obtidos corroboram com dados relatados na literatura (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010).

A fluidez do PLA foi determinada através da análise de MFI, a qual apresentou o valor de $7,56 \pm 0,33$ g/10 min. Sendo o valor informado pelo fabricante para esta medida de 6 g/10min, é possível afirmar que o valor encontrado é compatível com o de referência, não havendo diferença significativa.

5.1.2 Masterbatch (PEAD/NPCC-201)

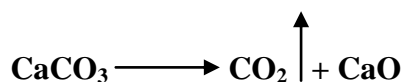
Inicialmente serão apresentados na Tabela 8 os dados obtidos a partir da curva de TGA da nanocarga NPCC-201, usada na obtenção do *Masterbatch*.

Tabela 8. Dados das curvas de TGA da nanocarga NPCC-201.

Amostra	Perda de massa (%)		$T_{MÁX}$ (°C)	Resíduo (%)
	30-500°C	500-850°C		
NPCC-201	2,5	42,47	699	54,8

Vale destacar que o ácido esteárico ($CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$) é adicionado na síntese de nanopartículas de $CaCO_3$ com o objetivo de evitar a sua aglomeração. O ácido atua como um agente de recobrimento das partículas, evitando sua coalescência.

É importante ressaltar que o carbonato de cálcio, $CaCO_3$, se decompõe através da seguinte reação:



Na faixa de 30 a 350°C ocorre a liberação do ácido esteárico, mostrando que a carga em questão, apresentou um teor de 2,5% de ácido incorporado.

A faixa de temperatura entre 550 a 700°C corresponde à perda de massa do CO₂; enquanto que o resíduo obtido em temperaturas acima de 700°C está relacionado ao CaO.

A estabilidade térmica do *Masterbatch* (PEAD/NPCC-201) puro virgem, foi avaliada através da análise termogravimétrica (TGA).

A Tabela 9 mostra os valores obtidos na análise de TGA para a amostra *Masterbatch* analisada.

Tabela 9. Dados de TGA para o *Masterbatch* (PEAD/NPCC-201)

Evento Térmico	Valores
T _{onset} (°C)	438
T _{pico} (°C)	471
Perda de massa (%) (30-300°C)	4,7
Perda de massa (%) (300-400°C)	2,7
Perda de massa (%) (400-500°C)	44,3
Perda de massa (%) (500-800°C)	21,1
Resíduo (%) (> 700°C)	27,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, o *Masterbatch* (PEAD/NPCC-201) tem seu processo de degradação da fração polimérica iniciado em torno de 438°C (T_{onset}) e atingindo seu ponto de máxima degradação em torno de 471°C (T_{pico}). Após essas etapas de variação mássica, o produto de degradação do polímero atinge sua estabilidade térmica após 700°C, gerando um resíduo de 27% de massa constante. Baseado nos cálculos, foi confirmada a composição de PEAD/NPCC-201 de 50/50, %m/m, conforme informação do fabricante.

Na faixa de temperatura entre 30-300°C a perda de massa, provavelmente, é relativa à presença de plastificante (ou lubrificante), que deve ter sido adicionado ao PEAD para facilitar o seu processamento. No intervalo entre 300-400°C, a perda de massa observada deve corresponder ao ácido esteárico, presente como revestimento das nanopartículas de CaCO₃. Já na faixa de 400-500°C, ocorre a degradação da matriz polimérica; enquanto as perdas nas faixas entre 500-800°C e acima de 700°C corresponde à decomposição do NPCC-201, em CO₂ e CaO, respectivamente.

Por meio da análise calorimétrica de DSC foram determinados a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m), o grau de cristalinidade (χ_c) e a variação da entalpia térmica de fusão (ΔH_m) do *Masterbatch* (PEAD/NPCC-201) puro virgem.

Os resultados obtidos através dessa técnica são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Transições térmicas observadas na análise por DSC do *Masterbatch* (PEAD/NPCC-201) puro virgem.

Transições	Valores
T_g (°C)	-
T_m (°C)	122
T_c (°C)	111
ΔH_m (J/g)	54,11
χ_m (%)*	18,70

* $\chi_m = \Delta H_m / \Delta H_{100\% \text{ PE}}$ (onde $\Delta H_{100\% \text{ PE}} = 293 \text{ J/g}$)

Não foi possível determinar o valor de T_g por DSC. Normalmente, este valor é obtido por outra técnica – a análise dinâmico-mecânica (DMA). Entretanto, para o presente trabalho não foi possível fazer essa determinação.

Apesar do valor de referência de MFI para o *Masterbatch* (PEAD/NPCC-201) puro virgem não ser informado pelo fabricante, determinou-se a fluidez do polímero experimentalmente. O valor encontrado foi de **5,96 ± 0,14 g/10 min.** Como já mencionado na metodologia, a condição de análise para a determinação do índice de fluidez do *Masterbatch* foi utilizada uma temperatura mais baixa em relação à temperatura normalmente usada para o PEAD, que é de 190°C. Provavelmente isto se deve ao ácido esteárico, presente como revestimento das nanopartículas do CaCO_3 . O ácido deve atuar como um plastificante entre as cadeias do polímero, aumentando sua fluidez.

As Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, as micrografias de MET da nanocarga NPCC-201, antes de ser processado com o PEAD, e o espectro de EDS determinado sobre a partícula durante a análise.

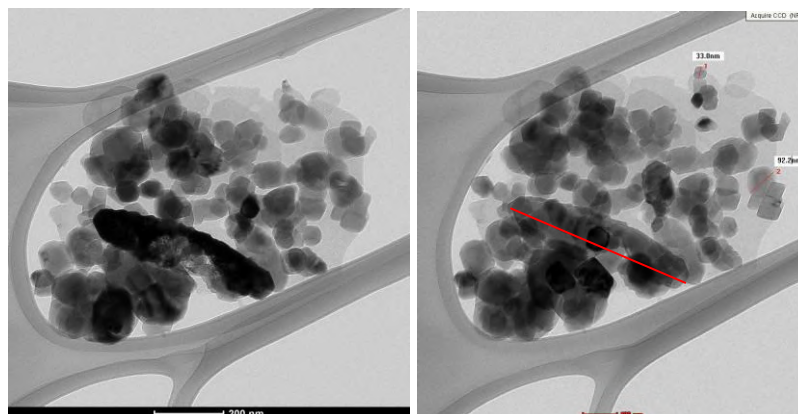


Figura 6 – Micrografias de MET demonstrando a morfologia das partículas da nanocarga usada na obtenção do *Masterbatch* (PEAD/NPCC-201).

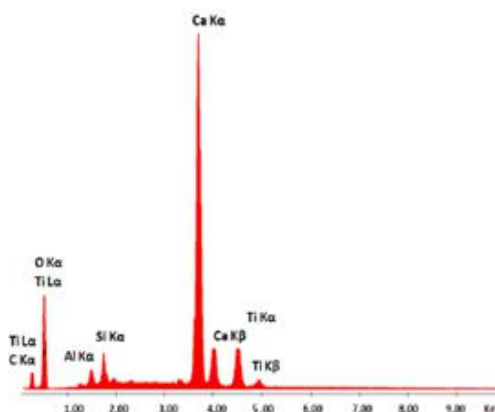


Figura 7 – Espectro de EDS indicando a existência de Titânio (Ti), Silício (Si) e Alumínio (Al) sobre a partícula de NPCC-201.

A partir das micrografias obtidas por MET foi possível determinar a variação dos tamanhos de partícula, sendo essa distribuição de 33 a 92 nm. Estes valores confirmam a previsão dos tamanhos das nanopartículas fornecidos pelo fabricante, estimados em 40 a 90 nm.

Além disso, foi possível também observar através deste estudo morfológico a existência de agregados na carga devido à aglomeração das partículas em algumas regiões. Estes aglomerados podem ocasionar uma má distribuição da carga mineral, levando a uma incorporação inadequada desta na matriz polimérica. O produto obtido poderá ser um compósito com propriedades inferiores às esperadas (LIMA, 2007).

Outro fato observado através da análise de MET, por meio do espectro de EDS, foi a presença de picos característicos dos elementos Titânio (Ti), Silício (Si) e Alumínio (Al).

Estes elementos provavelmente indicam a possível presença de contaminantes na carga analisada.

Este fato sinalizou que o *grade* do material cedido poderia não estar nas especificações técnicas adequadas, conforme o esperado.

5.2 Planejamento de Experimentos e Caracterização dos Compósitos – 2ª e 3ª Etapa

Para a realização do estudo em questão, um Planejamento Fatorial Simples de 2 níveis com ponto central, em triplicata, foi aplicado com o intuito de avaliar a influência do teor da nanocarga, presente no *Masterbatch* PEAD/NPCC-201, da temperatura de processamento e da velocidade de rotação da câmara de mistura nas propriedades térmicas e de fluxo dos compósitos PLA/PEAD/NPCC-201. Tal avaliação teve como objetivo definir as melhores condições para obtenção de um compósito com balanço ótimo entre grau de cristalinidade e comportamento de fluxo.

É válido destacar que as propriedades térmicas dos compósitos foram avaliadas a partir de dados da curva do 2º aquecimento nas análises de DSC, a fim de verificar se a nanocarga, presente no *Masterbatch*, atuou como agente nucleante nas matrizes poliméricas (PLA/PEAD).

A matriz planejamento gerada no presente estudo é apresentada na Tabela 11 onde também são mostrados os valores das variáveis de respostas analisadas, já mencionadas anteriormente.

Tabela 11. Matriz de planejamento para os compósitos PLA/PEAD/NPCC-201.

Experi- mentos	Condições (%Master/T(°C)/Velocidade (rpm))	Torque (Nm)	Energia Específica (kJ/kg)	χ_c (%)	MFI (g/10min)	Tcc (°C)
1	10%, 200°C, 120rpm	1,0 ± 0,1	222 ± 5	1,8 ± 0,1	-	74,45
2	10%, 170°C, 120rpm	4,2 ± 0,1	429 ± 17	4,0 ± 0,1	22,3 ± 1,1	70,97
3	10%, 200°C, 40rpm	0,8 ± 0,1	59 ± 1	4,2 ± 0,1	35,7 ± 0,6	71,66
4	10%, 170°C, 40rpm	2,4 ± 0,1	104 ± 3	4,5 ± 0,1	14,6 ± 1,4	72,10
5	0%, 170°C, 40rpm	3,4 ± 0,1	146 ± 4	0 ± 0,1	8,0 ± 0,5	-
6	0%, 200°C, 40rpm	1,2 ± 0,1	87 ± 1	0 ± 0,1	10,2 ± 1,1	-
7	0%, 170°C, 120rpm	4,9 ± 0,1	494 ± 18	0 ± 0,1	7,8 ± 0,4	-
8	0%, 200°C, 120rpm	2,2 ± 0,1	317 ± 8	0 ± 0,1	10,9 ± 0,5	-
9	5%, 185°C, 80rpm	2,5 ± 0,1	220 ± 7	2,1 ± 0,1	11,9 ± 0,8	71,07
10	5%, 185°C, 80rpm	2,6 ± 0,1	232 ± 7	1,3 ± 0,1	11,0 ± 1,1	71,59
11	5%, 185°C, 80rpm	2,6 ± 0,1	247 ± 7	0,8 ± 0,1	11,0 ± 0,8	70,89

O objetivo principal do uso do Planejamento Fatorial é identificar qual ou quais das variáveis de processo, ou variáveis independentes (teor de *Masterbatch*, temperatura de processamento e velocidade de rotação da mistura) apresentam efeitos significativos ($p < \alpha$) sobre as variáveis de resposta.

Os dados apresentados na Tabela 11 foram avaliados estatisticamente por meio de análises de variância (ANOVA). A normalidade dos dados foi previamente analisada e, apesar de não serem apresentados, foram considerados adequados.

Todos os dados experimentais foram avaliados com base no Planejamento de Experimentos (DOE – *Design of Experiments*), no qual foi considerado um nível de significância de $\alpha = 0,05$ para todas as análises. O *software* usado para esse estudo foi o *Statistica* v.8.0.

5.2.1 - Avaliação dos efeitos dos fatores de processo (ou de entrada) sobre as variáveis de resposta

A significância dos fatores de processo, como já mencionado, foi verificada por meio dos valores da distribuição de p . Sendo assim, para um nível de significância de $\alpha = 0,05$ (95%), serão considerados efeitos significativos os fatores que apresentarem valores de $p < \alpha$.

A seguir são apresentados os resultados obtidos através do planejamento de experimentos (DOE). Os resultados gerais das análises de variância fornecidos pela tabela ANOVA são avaliados a partir dos gráficos de Pareto, da análise das Superfícies de Resposta Bidimensionais e de dados “Teóricos *versus* Experimentais” apresentados.

5.2.1.1 – Torque em regime estacionário

A Figura 8 apresenta uma visão geral dos resultados obtidos para a variável torque. Através de uma análise inicial é possível afirmar que as três variáveis de resposta (teor de *Masterbatch*, temperatura de processamento e velocidade de rotação da mistura) são estatisticamente significativas, apresentando um $p < \alpha$, assim como a interação das duas variáveis: temperatura de processamento e velocidade de rotação.

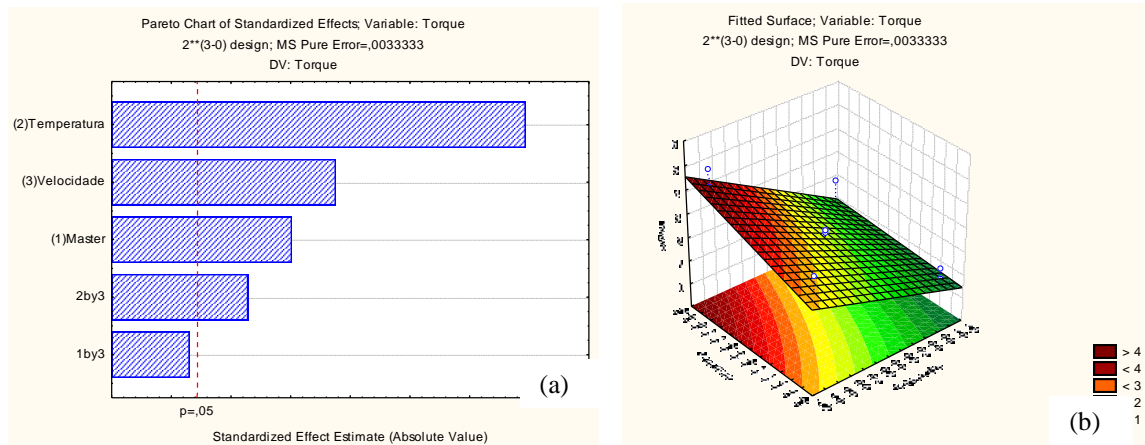


Figura 8. Torque em regime constante: (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta.

É válido afirmar que as câmaras de mistura são equipadas geralmente com sensores de torque e ainda que, devido este modelo de misturador apresentar dimensões de câmara pequenas, é possível considerar os valores de torque medidos como representativos do torque real. Sendo o torque real a força exercida sobre a massa fundida do polímero, esta é considerada uma indicação qualitativa da viscosidade de fusão (BOUSMINA *et al.*, 1999).

A Figura 9 mostra os efeitos do teor de *Masterbatch*, temperatura e velocidade de mistura sobre a variável torque.

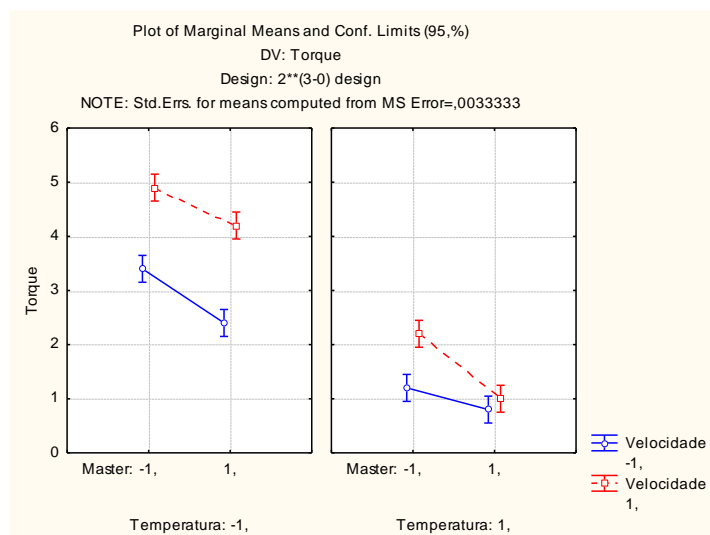


Figura 9. Efeito da temperatura, velocidade de mistura e teor de *Masterbatch* (PEAD/NPCC-201) sobre os valores de torque em regime de estado estacionário.

Como é possível observar nas Figuras 8 e 9, quanto maior a temperatura e a velocidade de mistura, menor é o torque, o que indica uma redução dos valores de viscosidade dos

compósitos. Tal redução da viscosidade caracteriza um comportamento pseudoplástico, já esperado em condições de temperatura e velocidade de processamento mais elevadas.

Além disso, também é possível afirmar que o *Masterbatch* PEAD/NPCC-201 atua como um modificador de viscosidade, assim como um agente lubrificante, já que o aumento da sua concentração, também contribuiu para a redução do torque. Tal efeito provavelmente se deve à presença do ácido esteárico, usado como revestimento da partícula da nanocarga, que deve atuar como plastificante entre as cadeias do PEAD e do PLA.

A Figura 10 mostra uma comparação entre os resultados experimentais e teóricos. Nesta avaliação observa-se uma distribuição homogênea e aleatória dos pontos obtidos. Sendo assim, é possível afirmar que os resultados apresentam um comportamento de acordo com o esperado.

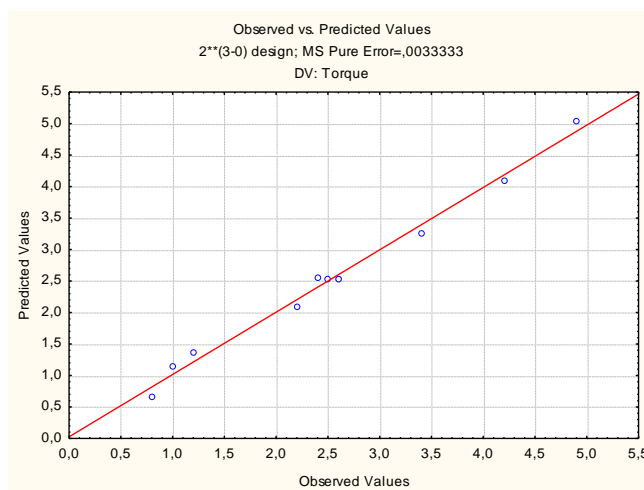


Figura 10. Variável torque: dados teóricos *versus* dados experimentais.

5.2.1.2 – Energia Mecânica Específica (E)

Outra variável resposta de grande importância é a energia mecânica específica (E). Este parâmetro está relacionado à quantidade de energia necessária para produzir o composto já no estado fundido.

O gráfico de Pareto indica que as três variáveis, teor de *Masterbatch*, temperatura de processamento e velocidade de rotação da mistura, são significativas por apresentarem um $p < \alpha$, assim como a interação das variáveis temperatura de processamento e velocidade de rotação.

Ao avaliar os resultados obtidos para esta propriedade é possível afirmar que, como já era esperado, ao aumentar a velocidade do rotor uma maior energia de entrada é introduzida

ao sistema; porém, ao aumentar a temperatura, a viscosidade da massa fundida diminui e, consequentemente, uma energia específica mais baixa é necessária. Tal comportamento pode ser visualizado através da Figura 11.

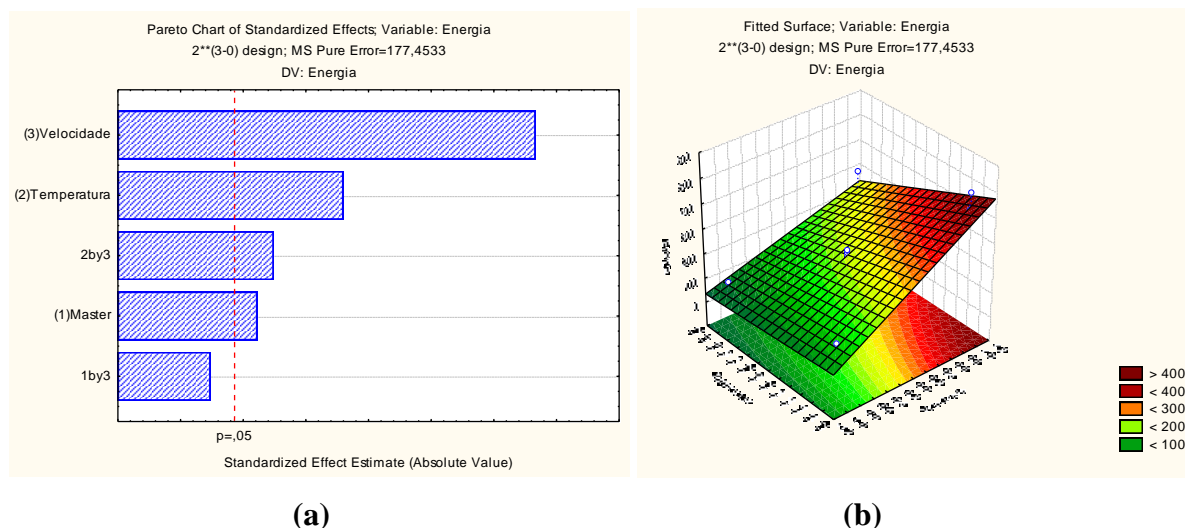


Figura 11. Energia Mecânica Específica: (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta.

A sinergia entre a velocidade e temperatura do sistema também foi avaliada, como pode ser observado na Figura 12. Através dela nota-se que, quando a velocidade de mistura foi de baixo nível, a energia mecânica específica consumida era praticamente a mesma, ainda que se variasse a temperatura do sistema. Porém, ao aumentar o nível de velocidade da mistura, juntamente com a temperatura do meio, uma maior variação desta energia pode ser observada. Tal resultado sugere que a dispersão das nanopartículas pode não ter sido eficaz ao utilizar um baixo nível de velocidade. A existência dos agregados na estrutura do NPCC-201, verificados anteriormente por meio da microscopia eletrônica de transmissão, ratifica essa suspeita, já que as tensões e taxas de cisalhamento aplicadas em uma condição de baixa velocidade podem não ter sido suficientes para segregar os aglomerados de partículas existentes na estrutura da carga.

Assim como já observado na avaliação do Torque, também é possível afirmar que o *Masterbatch* PEAD/NPCC-201 atua como um modificador de viscosidade já que, de igual forma, uma redução na energia específica é observada quando ocorre o aumento da sua concentração. Em outras palavras, esta menor energia exigida do sistema se deve aos menores níveis de tensões e taxas de cisalhamento, consequências da menor viscosidade da massa fundida. Como já mencionado, o ácido esteárico, presente como revestimento nas nanopartículas de CaCO_3 , atuam como plastificante nas cadeias do PEAD e do PLA.

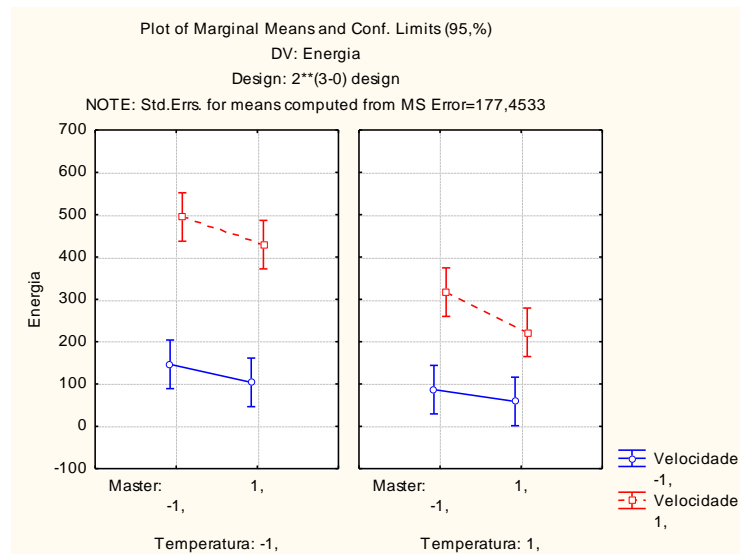


Figura 12. Efeito da temperatura, velocidade de mistura e teor de *Masterbatch* sobre a energia mecânica específica dos compósitos.

O comportamento da variação de Energia Específica (E) é considerado de acordo com o esperado, o que pode ser confirmado quando os dados experimentais e os teóricos são comparados e uma distribuição homogênea e aleatória é obtida, conforme pode ser visto na Figura 13.

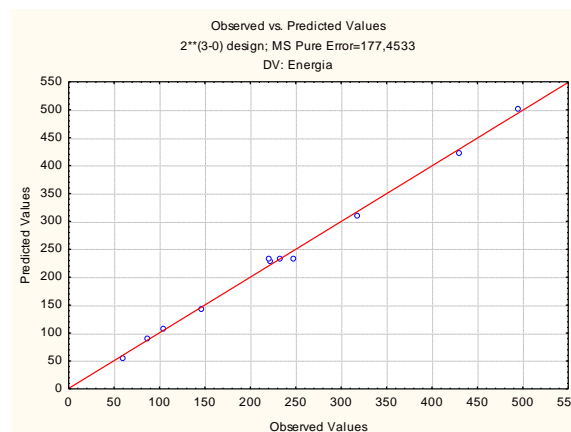


Figura 13. Energia específica: dados teóricos *versus* dados experimentais.

5.2.1.3 – Índice de Fluidiez (MFI)

Com relação ao parâmetro Índice de fluidez (MFI), uma avaliação preliminar mostra que apenas as variáveis de resposta - teor de *Masterbatch* e temperatura de processamento

apresentam efeito estatístico significativo, $p < \alpha$, sobre o Índice de Fluidiez (MFI) (Figura 14), não existindo interação entre as variáveis.

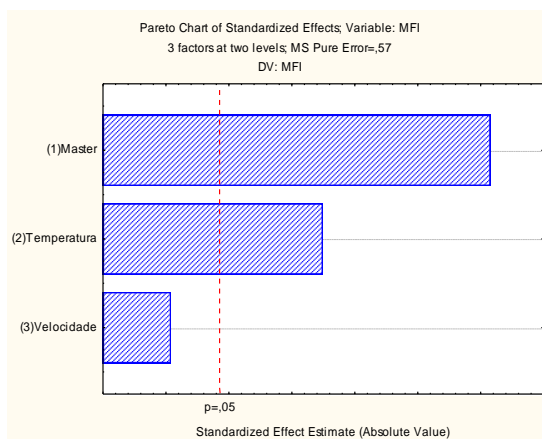


Figura 14. Índice de Fluidiez (MFI): (a) Gráfico de Pareto

O gráfico de Superfície de Resposta não pode ser construído para este parâmetro, visto que não foi possível realizar o ensaio de MFI de uma das amostras (Exp. 1 – alto teor de Masterbatch; temperatura e velocidade de mistura elevadas). A alta fluidiez desse material não permitiu que a análise fosse realizada nas mesmas condições dos demais compósitos.

Observando os resultados apresentados na Figura 15, nota-se que, com o aumento do teor do *Masterbatch* PEAD/NPCC-201, o Índice de Fluidiez (MFI) é sensivelmente aumentado, principalmente em temperaturas mais altas. A menor velocidade de rotação, na condição de menor temperatura, também leva ao aumento do MFI (decréscimo da viscosidade). Tal comportamento provavelmente se deve à baixa eficiência de dispersão da carga e, consequentemente da ação do ácido esteárico como plastificante, quando os compósitos foram processados na menor velocidade e menor temperatura.

Este resultado corrobora as observações feitas em relação ao torque e a energia específica descritas anteriormente, indicando que o *Masterbatch* pode ser responsável pela redução da viscosidade dos compósitos produzidos. Este efeito provavelmente se deve à presença do ácido esteárico do NPCC-201 da nanocarga, que atua como um agente plastificante entre as cadeias do PEAD e do PLA, como já mencionado anteriormente.

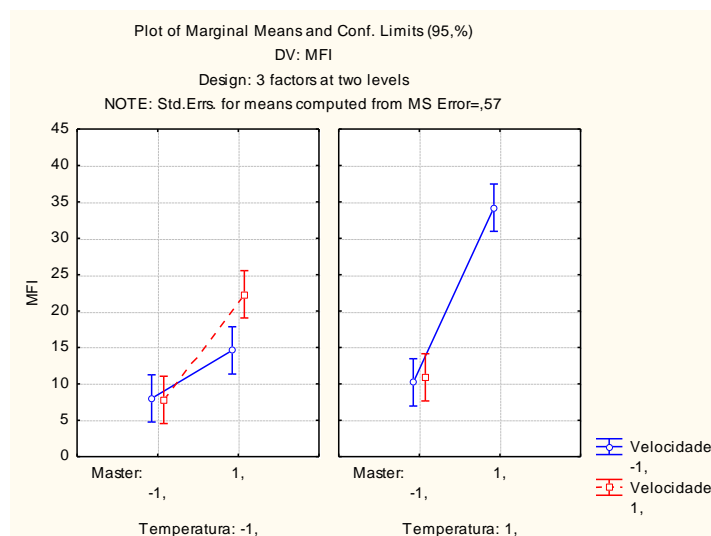


Figura 15. Efeito da temperatura, velocidade de mistura e teor de *Masterbatch* sobre o Índice de Fluidez (MFI).

5.2.1.4 – Grau de Cristalinidade (χ_c)

A partir dos valores apresentados na Tabela 11, é possível notar que os compósitos com maiores valores de grau de cristalinidade (χ_c) são aqueles com maior teor de *Masterbatch* adicionado. Entretanto, deve-se considerar que o aumento da cristalinidade não foi tão significativo, visto que valores em torno de 4% são baixos. Porém, para fins comparativos com os demais compósitos, tal avaliação pode ser considerada. Os níveis de temperatura e velocidade de mistura parecem não terem afetado significativamente esse parâmetro. Para corroborar os dados obtidos, observa-se que os compósitos sem o *Masterbatch* foram aqueles que apresentaram valor nulo de χ_c , indicando que, para esses sistemas, não houve a atuação do *Masterbatch*. Para uma melhor avaliação, é necessário um estudo do comportamento térmico dos sistemas PLA/PEAD e PLA/NPCC-201.

O gráfico de Pareto construído para a propriedade grau de cristalinidade (χ_c) (Figura 16) mostra o que foi descrito anteriormente, ou seja, apenas a variável de processo teor de *Masterbatch* foi a de maior significância ($p < \alpha$), nas condições experimentais estabelecidas no planejamento fatorial.

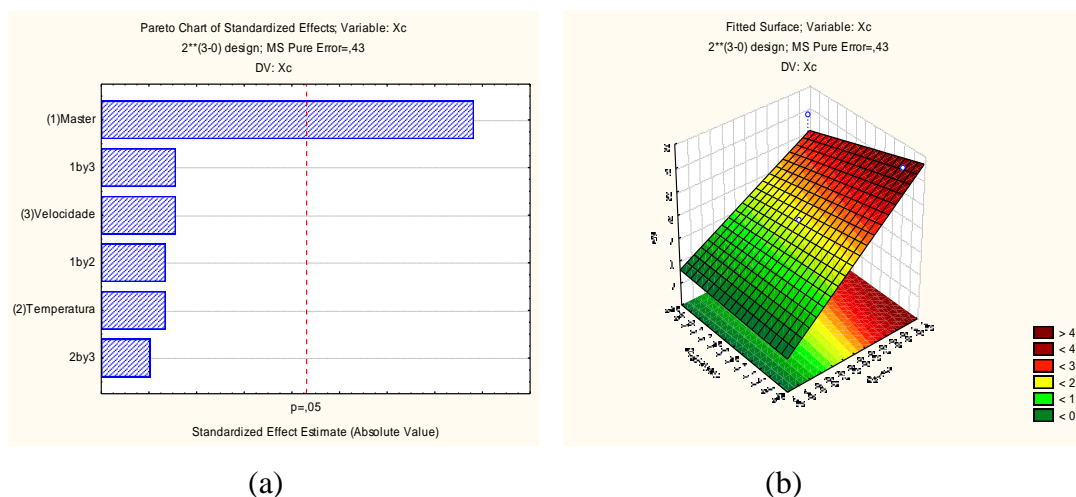


Figura 16. Grau de cristalinidade: (a) Gráfico de Pareto e (b) Superfície de Resposta.

A Figura 17 comprova as observações descritas anteriormente, onde é possível verificar que os parâmetros – temperatura e velocidade de processamento não afetaram o grau de cristalinidade dos sistemas.

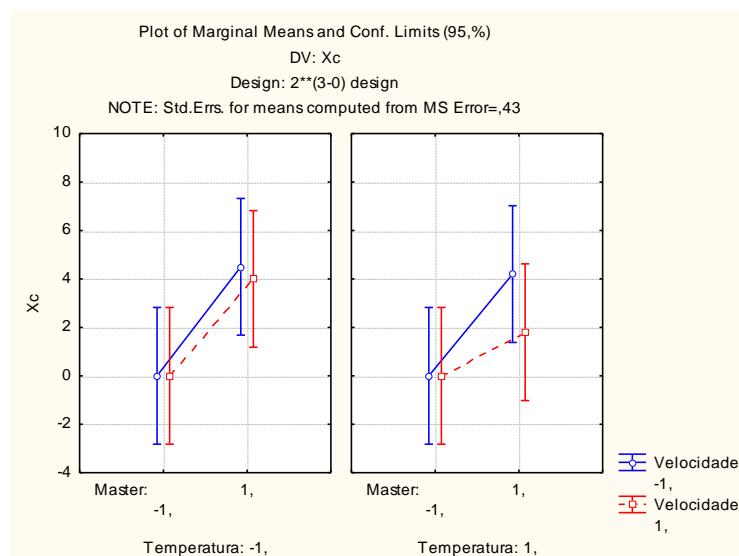


Figura 17. Efeito da temperatura, velocidade de mistura e teor de *Masterbatch* sobre o grau de cristalinidade (χ_c).

Como pode ser observado na figura, somente o teor de *Masterbatch* foi relevante para esta propriedade – o aumento desta variável teve como consequência o aumento da cristalinidade dos compósitos.

5.2.1.5 – Temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc})

A partir dos resultados da Tabela 11, é possível observar que somente nas composições com o *Masterbatch* presente houve o aparecimento dos picos de T_{cc} (temperatura de cristalização no resfriamento). Isto indica o *Masterbatch*, atuou no processo de cristalização da matriz plástica. Entretanto, como já mencionado, para uma melhor compreensão desse efeito é necessário uma avaliação do comportamento térmico dos sistemas PLA/PEAD e PLA/NPCC-201, processados nas mesmas condições dos compósitos produzidos neste estudo.

No estudo realizado por MORENO (2014) foi verificado que o compósito à base de PLA/NPCC-201 (mesmo *grade* de PLA usado no presente estudo), porém processado em extrusora e condições diferentes de temperatura e velocidade de mistura, a nanocarga não atuou como agente nucleante na matriz de PLA, ou seja, nenhum dos sistemas estudados apresentou temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}). Sendo assim, deve-se considerar no presente trabalho a possibilidade dos valores de T_{cc} observados estarem relacionados ao deslocamento do pico de cristalização do PEAD, que passou de 111°C (Tabela 10) para em torno de 70°C. Tal deslocamento para temperaturas mais baixas poderia estar relacionado à presença de cadeias do PLA, que retardaria a cristalização do PEAD.

É importante ressaltar que uma cristalização que ocorre em torno de 70°C, nas condições de análise, indica uma cinética de formação de cristais lenta, o que não é interessante nos processos de injeção (maiores ciclos de injeção).

A Figura 18 mostra o gráfico de Pareto construído para a propriedade T_{cc} .

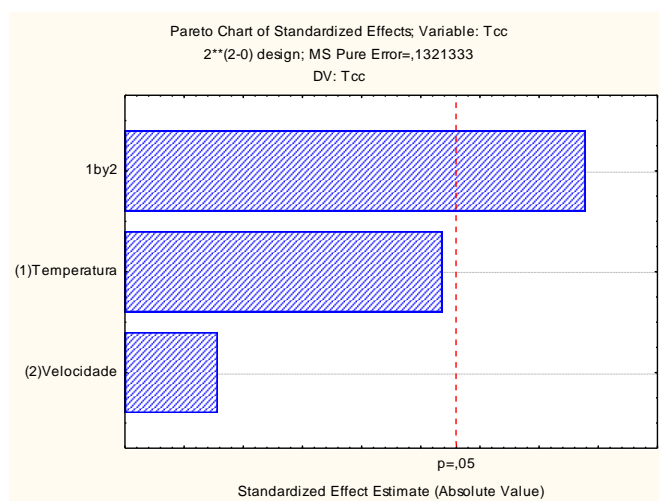


Figura 18. Temperatura de Cristalização no resfriamento (T_{cc}): Gráfico de Pareto

A Figura mostra que apenas a interação entre as variáveis temperatura e velocidade de mistura tiveram efeito sobre o sistema. Tal efeito pode ser visualizado na Figura 19.

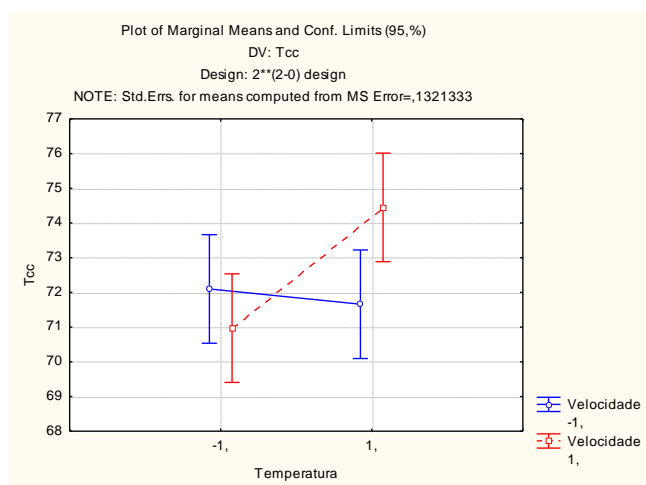


Figura 19. Efeito da temperatura e velocidade da câmara de mistura sobre a temperatura de cristalização no resfriamento o (T_{cc})

A Figura 19 mostra que em condições de temperatura e velocidade de mistura maiores, os compósitos tendem a apresentar valores de T_{cc} maiores.

Em resumo, com base nos resultados obtidos através do planejamento de experimentos adotado, é possível afirmar que a incorporação do PEAD/NPCC-201 na matriz polimérica do PLA tendeu a diminuir a viscosidade da mistura. Tal fato é constatado no decréscimo dos valores de Torque e da Energia Específica à medida que o teor de *Masterbatch* foi aumentado. Como dito anteriormente, este comportamento indica a atuação do PEAD/NPCC-201 como plastificante nas cadeias poliméricas do PLA.

No que diz respeito à variação ao comportamento térmico dos compósitos estudados, pode-se dizer que a adição do *Masterbatch* ao PLA levou ao aumento do grau de cristalinidade (χ_c), bem como ao aparecimento de picos de cristalização no resfriamento (T_{cc}) dos sistemas analisados. Entretanto, uma melhor avaliação para os sistemas PLA/NPCC-201 e PLA/PEAD, nas mesmas condições de processamento deve ser realizada.

As Figuras 20 e 21 mostram, respectivamente, as curvas de DSC no 2º aquecimento, usadas para a determinação do grau de cristalinidade e as curvas no resfriamento, usadas para a obtenção dos valos de T_{cc} .

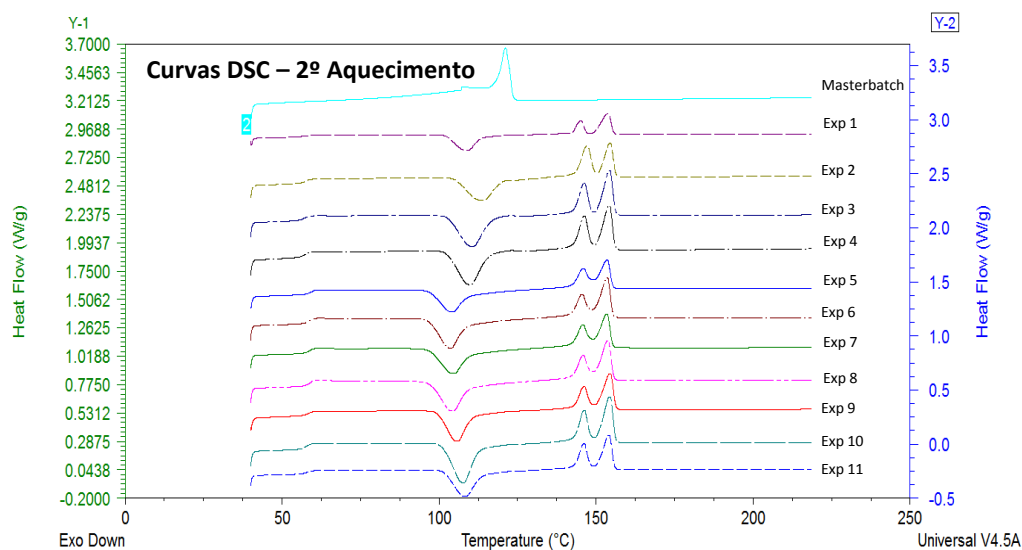


Figura 20. Curvas de DSC - 2º aquecimento.

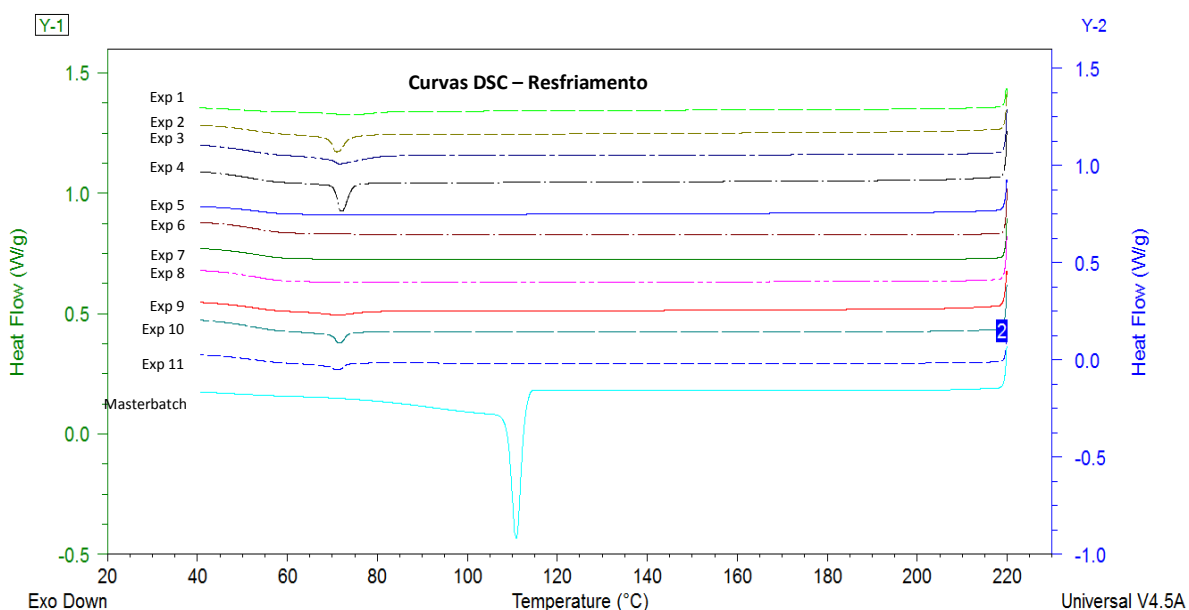


Figura 21. Curvas de DSC - Resfriamento.

As curvas apresentadas na Figura 20 mostram que para todas as composições analisadas, não houve variação relevante dos valores de T_g e T_m . Deve-se também ressaltar o comportamento bimodal dos picos endotérmicos relativos ao PLA. Segundo a literatura, diferentes picos são formados quando o polímero apresenta fases cristalinas de origens distintas. No caso do PLA um pico se refere à fusão dos cristais originais da estrutura do polímero enquanto outro se refere aos cristais formados durante a varredura de aquecimento nas análises de DSC (LIM *et al.*, 2008).

A Figura 20 também mostra que apenas o PLA cristaliza durante o aquecimento. Este comportamento não é observado para o PEAD.

A Figura 21 mostra as curvas de DSC na etapa de resfriamento. Pode-se observar, conforme já mencionado, que somente nas composições com o *Masterbatch* houve o aparecimento de picos exotérmicos de cristalização. Além disso, pode-se também verificar que picos maiores são observados nos compósitos com maior teor do *Master* (10%, m/m).

Um fato importante a ser destacado é a não visualização dos picos referentes à T_m do PEAD, componente do *Masterbach*, nas curvas de DSC apresentadas na Figura 20. Possivelmente essa não visualização se deve à baixa concentração de PEAD existente nas diferentes composições das misturas propostas pelo Planejamento de Experimentos.

Entretanto, a presença do PEAD, mesmo que em pequenas quantidades, pode ser sinalizada através do deslocamento do pico de cristalização (no aquecimento) do PLA e dos ombros formados entre a cristalização e a fusão dos compósitos durante a análise de DSC. Estas variações são identificadas na região característica de fusão do PEAD, como pode ser observado por meio da comparação entre as curvas apresentadas na Figura 22, sinalizando que a presença do PEAD é responsável pelo deslocamento do pico de cristalização, no aquecimento, do PLA, para temperaturas mais altas.

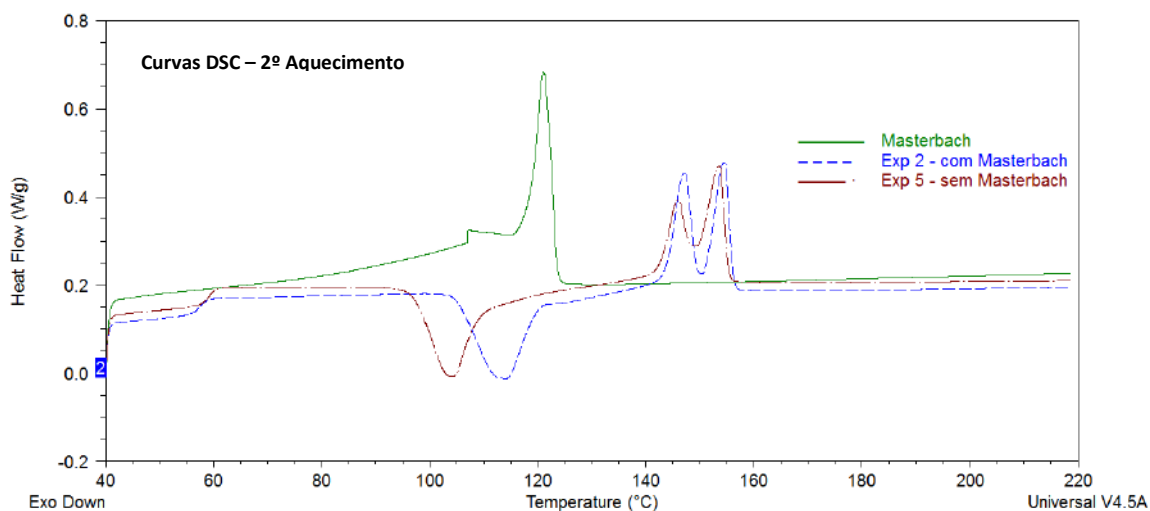


Figura 22. Comparação entre as Curvas de DSC do Masterbatch puro, e de experimentos com e sem a presença do Masterbach em sua composição.

Com o objetivo de complementar as análises discutidas anteriormente, foram também realizadas análises de Termogravimetria (TGA) e Difração de Raios-X (DRX) dos compósitos produzidos a partir do planejamento fatorial. Esses resultados serão apresentados a seguir.

5.2.2 - Análise Termogravimétrica (TGA)

Os valores de perda de massa, teor de resíduo e temperatura máxima de degradação ($T_{MÁX}$), referentes à perda de massa dos compósitos analisados por TGA, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados do ensaio por Termogravimetria dos materiais obtidos no planejamento fatorial.

Experimentos	Condições (%Master/T(°C)/Velocidade (rpm))	Perda de Massa (%)			Resíduo (%)	$T_{MÁX}$ (°C)
		170 à 370 °C	370 à 520 °C	520 à 700 °C		
1	10%, 200°C, 120rpm	88,95	5,36	1,96	3,14	316
2	10%, 170°C, 120rpm	89,20	5,50	2,14	2,45	314
3	10%, 200°C, 40rpm	89,05	5,27	2,10	3,03	314
4	10%, 170°C, 40rpm	89,32	5,53	2,10	2,47	316
5	0%, 170°C, 40rpm	98,61	-	-	0,96	324
6	0%, 200°C, 40rpm	98,71	-	-	0,57	344
7	0%, 170°C, 120rpm	97,33	-	-	2,37	336
8	0%, 200°C, 120rpm	98,87	-	-	0,21	346
9	5%, 185°C, 80rpm	93,32	3,08	1,07	1,86	319
10	5%, 185°C, 80rpm	93,82	2,97	0,99	1,77	325
11	5%, 185°C, 80rpm	92,57	3,68	0,82	2,96	325

Como já mencionado anteriormente, a faixa entre 170-370°C corresponde à degradação da fase polimérica; de 370-520°C corresponde à liberação do ácido esteárico e a faixa entre 520-700°C é relativa ao CO₂, proveniente da decomposição térmica do NPCC-201. O resíduo, CaO, também é proveniente dessa decomposição. Sendo assim, observa-se que houve uma boa incorporação da nanocarga na matriz polimérica e que à medida que se incorpora o *Masterbatch* ao PLA, ocorre o decréscimo da temperatura de máxima degradação dos compósitos ($T_{MÁX}$). Este comportamento provavelmente se deve à fraca interação entre as matrizes plásticas, PLA e PEAD, o que pode levar ao decréscimo da estabilidade térmica do produto final.

5.2.3 - Difração de Raios-X

A Figura 23 mostra o DRX do NPCC-201 e do PLA puro, apresentado em trabalho de MORENO (2014).

A Figura 24 mostra os espectros de DRX para cada uma das composições produzidas no planejamento experimental.

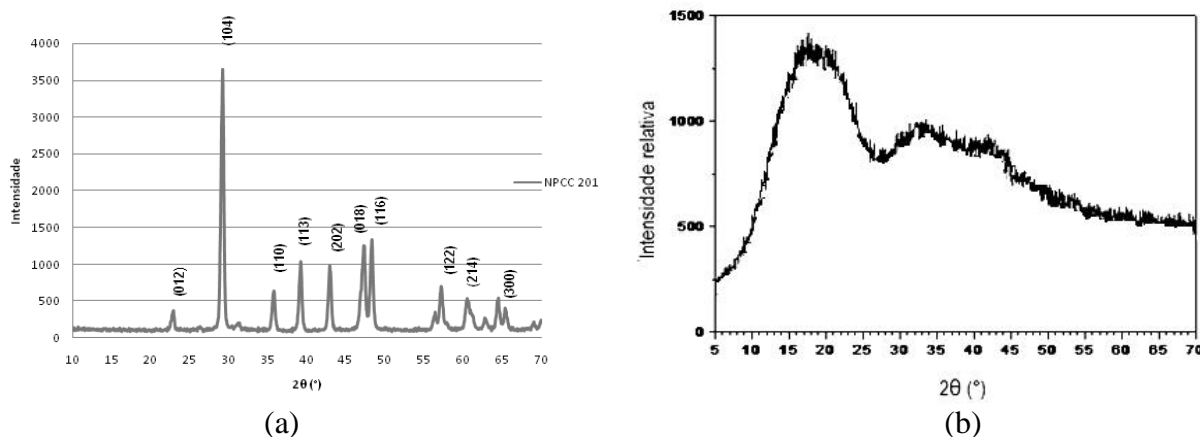
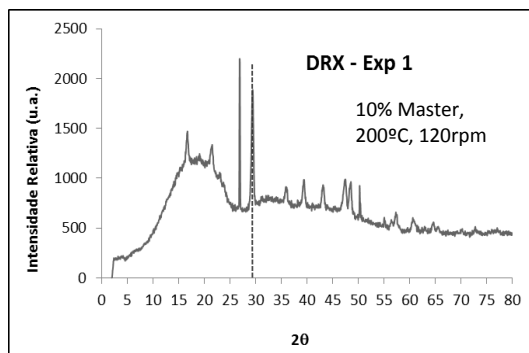


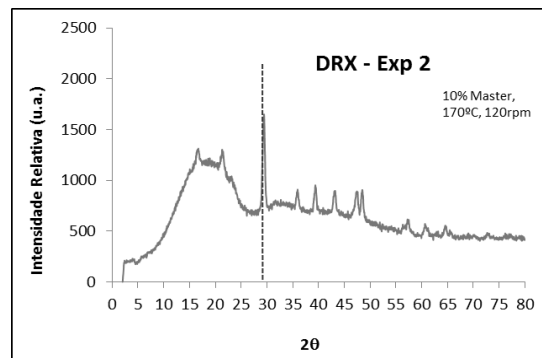
Figura 23. Espectro de DRX (a) NPCC-201 e (b) PLA
(FONTE: MORENO, 2014)

Conforme relatado por MORENO (2014), a estrutura que predomina nesta amostra é a calcita (índice de Miller, 104). No entanto, há também a presença da vaterita (índice de Miller, 110). A vaterita apresenta pico de difração em aproximadamente 36 ° e a calcita, apresenta pico de difração em aproximadamente 30°, como pode ser visualizado na Figura 23a.

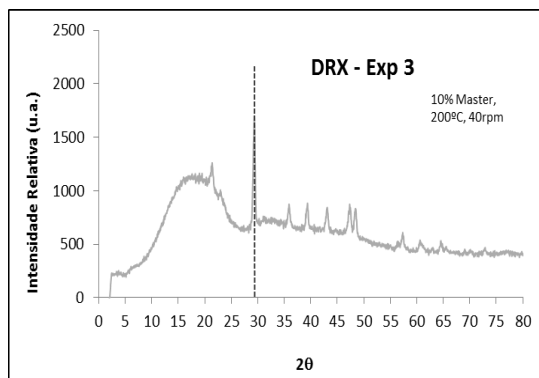
A Figura 23b mostra que o PLA apresenta somente a fase amorfa do polímero pode ser identificada. É importante ressaltar, segundo MORENO (2014), que até é possível que existam os picos correspondentes à fase cristalina do PLA, porém, por serem pequenos, a fase amorfa acaba “mascarando-os”. Além disso, o ruído da análise também dificulta a observação desses pequenos picos.



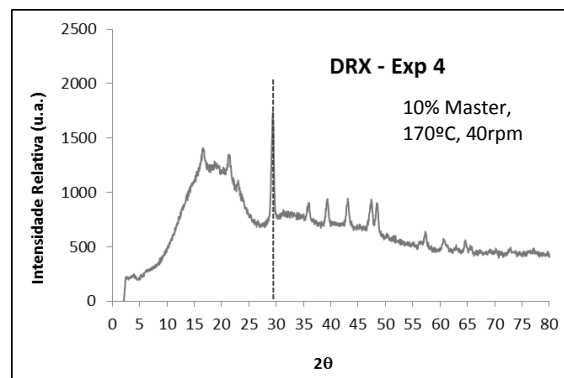
(a)



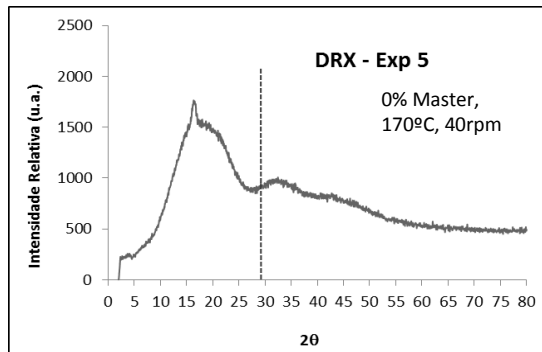
(b)



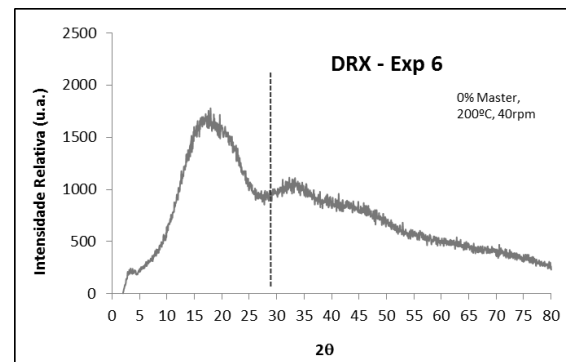
(c)



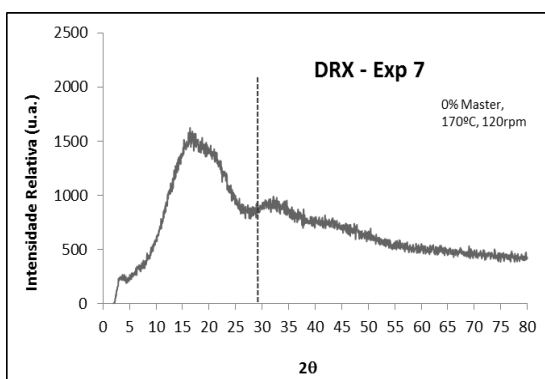
(d)



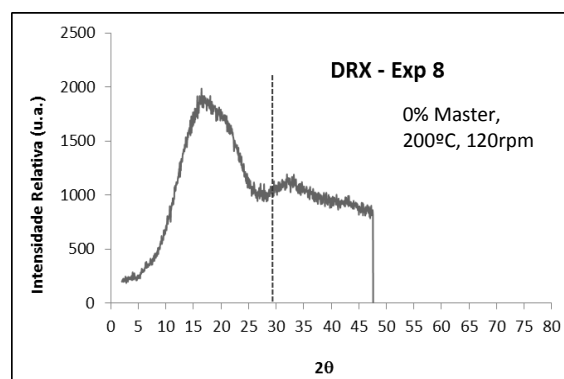
(e)



(f)



(g)



(h)

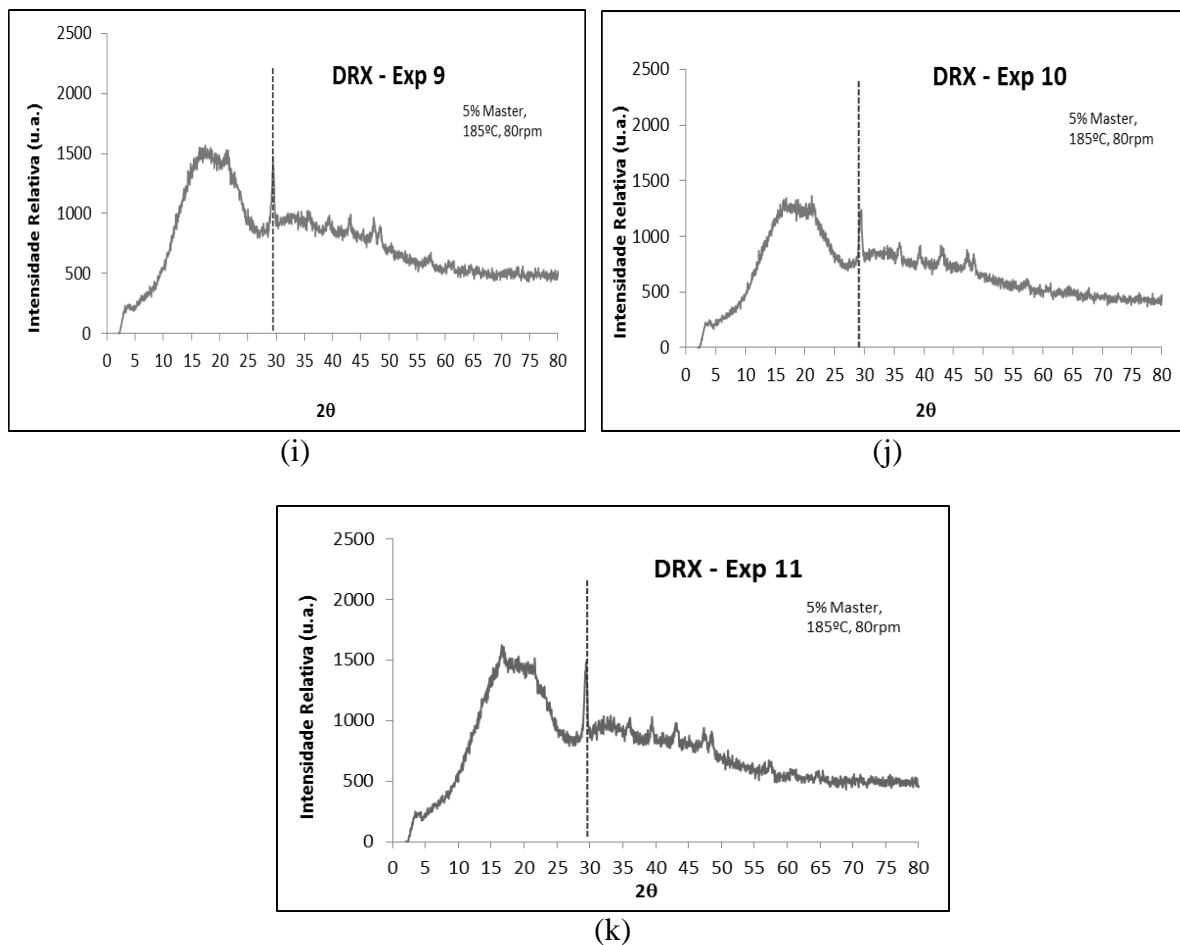


Figura 24. Espectros de DRX das composições analisadas (a) Exp. 1; (b) Exp. 2; (c) Exp.3; (d) Exp.4; (e) Exp.5; (f) Exp. 6; (g) Exp.7; (h) Exp.8; (i) Exp.9; (j) Exp.10; (k) Exp.11

Como pode ser observado na Figura 24, nos compósitos com o *Masterbatch* observa-se nos difratogramas uma sobreposição da difração dos componentes puros, ou seja, dos picos finos característicos da fase cristalina do NPCC-201, juntamente com os picos largos da fase amorfa do PLA.

A Figura também apresenta que as amostras com maior teor de *Masterbatch* (Exp's 1 a 4) apresentam uma melhor definição dos picos, provavelmente devido ao maior teor de NPCC-201 presente nessas amostras.

A Figura 24 também mostra que o Exp. 1 (maior teor de *Master* e maiores temperatura e velocidade de processamento) apresentou um pico em 25°, que não foi observado em nenhuma outra composição. Deve-se lembrar que, de acordo com os resultados do planejamento de experimentos, foi observado que o aumento do teor do *Masterbatch*, aliado às maiores velocidade e temperatura de processamento, tende à levar à produção de compósitos com menor viscosidade e maior grau de cristalinidade. Tal comportamento pode

estar relacionado à melhor dispersão da nanocarga nas matrizes poliméricas. Entretanto, para um melhor entendimento acerca desse comportamento seria necessário os espectros de DRX do *Masterbatch* e o PEAD usado no *Master*. Porém, para o presente estudo, estas avaliações não foram possíveis.

VI. CONCLUSÃO

A avaliação dos parâmetros de processo (teor de *Masterbatch* - PEAD/NPCC-201, temperatura e velocidade de mistura) através da aplicação de um planejamento de experimentos, sinalizou que o aumento dessas variáveis tende a aumentar o grau de cristalinidade e a diminuir a viscosidade dos sistemas. Vale ressaltar que o comportamento reológico dos materiais foi analisado a partir dos dados de Torque e Energia Específica. Entretanto, para uma melhor avaliação, estudos acerca dos sistemas PEAD/NPCC-201 e PLA/NPCC-201 devem ser realizados para verificar a real contribuição da matriz de PEAD nos comportamentos observados.

As análises de DRX mostraram que a condição de maior teor de *Masterbatch* e maiores temperatura e velocidade de processamento, provavelmente, deve levar a uma melhor dispersão da carga nas matrizes poliméricas. Novamente, estudos mais detalhados devem ser realizados para comprovar tal afirmação.

Diante dos resultados obtidos, apesar de ainda ser necessário um maior número de análises para uma investigação mais precisa, pode-se concluir que provavelmente uma composição com maior teor de *Masterbatch* e processada em temperatura mais alta e taxas de cisalhamento mais elevadas, deve apresentar características mais adequadas para aplicação no setor de embalagens.

VII. SUGESTÕES

- Avaliação da morfologia dos compósitos produzidos por técnicas de microscopia eletrônica, MEV e MET;
- Maior investigação acerca da atuação da nanocarga nas matrizes de PLA e PEAD para uma melhor compreensão sobre seu efeito no comportamento térmico em cada uma das matrizes poliméricas;
- Incorporação de um agente compatibilizante para melhorar a interação entre PLA e PEAD;
- Processamento dos compósitos em uma extrusora dupla rosca com o objetivo de alcançar uma melhor dispersão da nanocarga nas matrizes poliméricas;
- Além das propriedades térmicas, realizar também estudos mais detalhados sobre o comportamento mecânico, reológico e morfológico dos compósitos produzidos.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTON, J.A. *Avaliação térmica, mecânica e morfológica de incorporação de nanopartículas de sílica coloidal em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila)* – Trabalho de conclusão de curso Bacharel em Química, Universidade Federal de Caxias do Sul, 2009.

BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J. B.. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *Journal of Rheology*, v.43, n°2, p 415-433, 1999.

BRITO, G.F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP*, v 6.2, p 127-139 , 2011.

CANDIAN, L. M.; DIAS, A. A. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. *Cadernos de Engenharia de Estruturas*, v. 11, n° 51, p. 1-16, 2009.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CANEVAROLO, S. V. Jr (Coord). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo, Artliber Editora, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n° 1, p. 1-13, 2003.

DAY, M.; NAWABY, A.V.; LIAO, X. A DSC study of the crystallization behaviour of polylactic acid and its nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 86, n° 3, p. 623-629, 2006.

FIORIO, R. *Efeitos da Incorporação de Oligourethanos de Baixa Massa Molar nas Propriedades Térmicas, Mecânicas e Reológicas do Poliuretano Termoplástico*. 2007. 94 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM) – Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia, UFRGS. Porto Alegre, 2007.

GARLOTTA, D. Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Enviroment*, v. 9, nº 2, p. 63-84, 2001.

HADAL, R. S. et al. Effect of wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites. *Materials Science and Engineering: A*. v. 372, p. 296-315, 2004.

HARRIS, A.M; LEE, E.C. *Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling cristallinity*. Journal of applied polymer science. v.107, p. 2246-2255, 2008.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer. *European Polymer Journal*, v. 49, p. 1215-1233, 2013.

JAHNO, V.D. *Síntese e Caracterização dp Poli(L-ácido láctico) para uso como Biomaterial*. 2005. 94 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM) – Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia, UFRGS. Porto Alegre, 2005.

LAMBDA, M. Propriedades gerais do polietileno e sua aplicação atual na fabricação de tubulações. PUC – RIO, p. 25-41.

LEE, J. B. et al. Compatibilizing effects for improving mechanical properties of biodegradable poly(lactic acid) and polycarbonate blends. *Polymer Degradation and Stability*. V. 96, p. 553-560, 2011.

LIM, L-T; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in polymer Science*, v. 33, p. 820-852, 2008.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peo Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001 (Série Instituto de Macromoléculas)

LIMA, A. B. T. *Aplicações de cargas minerais em polímeros*. 2007. 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo - São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-27062007-185421/pt-br.php>>.

Acessado em junho de 2014.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. *Tratamento de Minérios*. 5^a Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/files/docs/livros/2010/trat_minerio_5a_edicao.pdf. Acessado em abril de 2014.

MORENO, J.F. *Avaliação do efeito do CaCO₃ nanopartícula nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do Poli (ácido lático) comercial no setor de embalagem*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas – IMA, UFRJ, 2014.

BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J. B.. *Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data*. Journal of Rheology, v.43, n°2, p 415-433, 1999.

NANPOOTHIRI, K.M.; NAIR, N.R.; JOHN, R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 8493-8501, 2010.

NUNEZ, K. et al. Poly(lactic acid)/Low-Density Polyethylene Blends and its Nanocomposites Based on Sepiolite. *Polymer Engineering and Science*, 2012.

PAPINI, C. J. *Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partícula*. 2003. 18p. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais): Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo - São Paulo, 2003. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Claudemir%20Jose%20Papini_M.pdf>.

Acessado em junho de 2014.

RABELLO, M.; *Aditivação de Polímeros*. Artliber Editora. São Paulo, 2007

SILVA, W.A.; CAMPOS, V. R. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. *Revista Virtual de Química*, v. 5, nº 5, p.1007-1021, 2013.

TALITA, F. C. *Avaliação do efeito da incorporação de agente nucleante nas propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas de PLA comercial*. 2013. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas – IMA, UFRJ, 2013.

VANESSA, L. *Desenvolvimento de Blendas Poliméricas Policarbonato/poli(tereftalato de butileno) (PC/PBT) compatibilizadas e nanoestruturadas*. 2012. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, UFSCar, São Paulo, 2012.

WASCHBURGER, M. R., Compósitos de Polipropileno com Nanocarga. 2006. 90 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM) – Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia, UFRGS. Porto Alegre, 2006.

Polímero Verde, Braskem. Disponível em <<http://www.braskem.com.br/site.aspx/produtos-verdes>> Acessado em 12 dez. 2013.